

MAKÓ ÉS FERENC SZÁLLÁS TERÜLETÉRŐL SZÁRMAZÓ
MAGMINTÁK KOMPLEX GEOKÉMIAI ÉS ÁSVÁNY-
KÖZETTANI VIZSGÁLATA

III.

JATE ÁSVÁNYTANI, GEOKÉMIAI ÉS KÖZETTANI TANSZÉK

SZEGED, 1973

II. Fejezet

A VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTÉKELESE

1. A minták ásványos összetétele, a réteg- szilikátok mennyiségi viszonya

Minthogy az üledékes kőzet szervetlen /ásványi/ fázisaival és szerves komponenseivel egy rendszert képez, amely komponensek egymással sok relációban kölcsönhatásban állanak, s főleg az ülepedés illetve a diagenézis során ugyanazon alakító tényezők hatásának voltak kitéve, az oldhatatlan szerves anyag sajátosságainak tanulmányozása, a szénhidrogénképződés szempontjából lényeges fejlődésének vizsgálata nem választható el a rendszer, az üledékes kőzet szervetlen, ásványi fázisainak ásvány-kőzettani vizsgálatától.

Az I. Fejezetben /I. és II. kötet/ minden egyes minta makroszkópos valamint vékonycsiszolatokon végzett mikroszkópos vizsgálatának eredményét már megadtuk, a következőkben elsősorban a rétegszilikátok minőségi és mennyiségi vizsgálatának eredményeit kívánjuk összefoglalni értékelve az első két kötetben közreadott röntgendiffrakto-metriás adatokat. Annál is fontosabbnak tartjuk a rétegszilikátok mennyiségi viszonyának meghatározását, mivel ezen adatok adnak lehetőséget, hogy a legfontosabb nyomelemek eloszlásának törvényszerűségeit feltárhassuk, megállapítva az egyes nyomelemek és a különböző ásványi fázisok közötti korreláció mértékét.

A következőkben elsősorban azokat a tapasztalatainkat foglaljuk össze, amelyeket a rétegszilikátok mennyiségi viszonyának röntgendiffraktometriás úton történő meghatározása során szereztünk, támaszkodva az irodalomban e tárgykörben bőven található hivatkozásokra is.

1.1 A rétegszilikátok meghatározásának metodikája

Az anyag előkészítése

A vizsgálatokhoz kétféleképpen előkészített anyagot használtunk. Az egyik esetben azt az átlagmintát használtuk, amelyből a kémiai, derivatográfiás, stb. vizsgálatok is készültek. Mivel ezen vizsgálatokhoz golyósmalomban nagyobb mennyiség került leőrlésre, így az anyag viszonylagos homogenizálása is bekövetkezett.

A második esetben az eredeti, nem porított anyagot H_2O_2 -dal kezeltük, egyes esetekben az anyag dezintegrálását melegítéssel is elősegítettük. Így elértük azt, hogy a kőzet tényleges szemmagyságura esett szét. Ezzel a módszerrel az ásványok csak kis mértékű kémiai változást szenvedtek, viszont megmaradt a kőzet eredeti szemmagysága. A szuszpenziót ionmentes vízzel semlegesre mostuk. A kapott szuszpenzióból stabilizátor használata nélkül kiüleptítettük a 0,01 mm-nél kisebb átmérőjű frakciót. A 10 mikronnál kisebb frakció mennyiségének meghatározását úgy végeztük el, hogy a felrázott szuszpenzióból 10 cm^3 -t kivéve bepároltuk, majd lemértük. Ismerve a bemért eredeti mennyiséget, a finom frakció mennyisége kiszámítható volt.

A röntgendiffrakciós vizsgálatokhoz ez utóbbi szuszpenziót használtuk fel. Az anyagot azért nem pároltuk be, mert az újbóli porítással megváltozott volna a szemmagyság és növeltük volna a kolloid sajátságokat mutató frak-

ció mennyiségét. Ismerve a szuszpenzió koncentrációját, minden egyes anyagot úgy hígítottunk, ionmentes desztillált vízzel, hogy a különböző minták szuszpenziójában azonos koncentrációt biztosítsunk. Ezekből a mintatartóra ülepítettük az anyagot mindig azonos ideig, ezáltal egy filmszerű, orientált készítményhez jutottunk, mely röntgendiffraktometriás vizsgálatra igen jól megfelelt, a rétegrácsú szilikátok bázisreflexiói jól mérhetőek voltak. A felvétel elkészülte után mindegyik orientált készítményt etilén-glikol atmoszférában $60^{\circ}\text{C}^{\circ}$ -on tartottuk 2 órán át, majd róla újabb röntgenfelvételt készítettünk.

Végeredményben tehát minden anyagról három felvétel készült. Az első a kezeletlen közetminta átlagát képviselte, a második a 10 mikronnál kisebb frakcióból készült /ez orientált készítmény volt/, a harmadik az előbbinek etilén-glikollal kezelt mintájának a felvétele volt.

A felvétel körülményei

A diffraktogramokat DRON-1 készülékkel vettük fel $\text{CuK}\alpha$ sugárzással, ~~30 kV feszültség~~ 30 kV feszültség és 20 mA mellett. További felvételi adatok: alapérzékenység 100 imp/sec, erősítés 0,6 x-os és 1,0 x-es. A monokromátor a számlálócső előtt van elhelyezve. Használt blendék: 1 és 2 mm-es. Idő állandó 40 sec, diszkriminációs alap 11 V, diszkriminációs sáv 10 V. Goniométer sebesség 1° /perc. Néhány felvételt a $24\text{--}31^{\circ}$ -os sávban $1/2^{\circ}$ /perc sebességgel megismételtük.

Az egyes minták felvételeinek adatait az I. /Makó 2. számú furás/, illetve a II. kötet tartalmazza /Ferencszállás és Ferencszállás-K-1/ a furások magmintáinak vizsgálati adatai között.

A röntgendiffraktogramok értékelése

A vizsgált mintákban illiten, muszkoviton, biotiton, kloriton, kvarcon, földpáton, kalciton és dolomiton kívül más ásvány csak elenyésző mennyiségben van jelen /mennyiségük az 1 %-ot általában nem haladja meg, amit viszont a röntgenkészülék nem érzékel/, így mind a minőségi, mind a mennyiségi meghatározásoknál ezen utóbbiaktól eltekintettünk. Ilyen ásványkeverékben a biotit meghatározása nehézségbe ütközik, ezért - bár néha nagyobb mennyiségű volt - külön mennyiségi meghatározásától eltekintettünk.

Az illit, muszkovit, biotit és klorit meghatározás néhány nehézségére már utaltunk korábbi jelentésünkben, most a kloritok és közberétegzett szerkezetek néhány problémáját említjük rámutatva a mennyiségi meghatározás több problémájára.

A mennyiségi meghatározás lehetőségei

Az agyagásványok, de általában a réteg és inoszilikátok rutin jellegű kvantitatív meghatározása ezideig még nem alakult ki, aminek oka nagyrészt az izomorf helyettesítési lehetőségek tág határa, vagyis nincs határozott szerkezetük, közrejátszik ezen ásványok politipijája, stb. Az üledékes kőzetekben, mint amilyenek az alföldi furások maganyaga is, elvileg mindazon ásványok előfordulhatnak, melyek a lehordási területen előfordultak, vagy amelyek többszörös áthalmazódás által a gyűjtőmedencébe kerültek. Kevés jelenik meg azonban általánosan és nagyobb mennyiségben elterjedten. Az uralkodó ásványok száma tehát ezekben a képződményekben kevés, az

értékelésnél elsősorban ezek fognak jelentős szerepet játszani.

A röntgendiffraktogramok értékelésénél mennyiségi meghatározás alkalmával, vagy a csucszok intenzitását, vagy a csucszok területét /integrált intenzitás/ mérik. Mivel mindkettőt az alapvonalról számítják, így ennek meghúzásánál igen gondosan kell eljárni. Az alapvonal a tipikus szilikátásványoknál nem egyenes, még inkább kitűnik ez, ha orientált készítményt vizsgálunk, áll ez különösen az agyagásványok vonatkozásában. Az alapvonal a kisebb szögterület felé élesen emelkedik, szembe-
tűnő ez 10° alatt különösen akkor, ha nagyobb mennyiségű kolloidális anyag, vagy amorf anyag van jelen. Ugyan-
csak emelkedés jelentkezik a klorit 004-es 2θ értékénél, ha az oktaéderez rétegben a vas helyettesítés kifejezet-
tebb, emelkedést tapasztalunk a kvarc 100-as intenzitá-
su csucz területén is.

Csuczterület mérésnél a kapott értéket befolyásolja a véletlen, vagy szándékos orientáció, ha több olyan ásvány szerepel a vizsgált anyagban, melynek csuczai közel esnek egymáshoz, vagy éppen fedik egymást, így ezek területük lényegesen megnagyobbodik, az intenzitás viszony is eltolódhat.

A rétegszilikátok kvantitatív meghatározásánál a bázisreflexiókat mérik, ezeknek intenzitását is több tényező befolyásolja, amire RISCHÁK és VICZIÁN /1973/ is rámutattak. Így a szerkezeti rendezetlenség a bázisreflexiók kiszélesedésével és legtöbbször a hkl reflexiók egy részének eltűnésével jár. Befolyásolja az intenzitást a vas helyettesítés, ami a kloritoknál jelentős. Általában az intenzitást megszabó tényezők hatása a kandidatektól a közberétegzett agyagásványokig növekszik.

A mennyiségi meghatározásoknál alkalmazott konstansok is csak viszonylagosak, szinte minden típusnál más érték adódhat, amit az irodalomban talált konstansok változó értéke is mutat.

Végeredményben tehát jelenleg csak arra van lehetőség, hogy az intenzitás viszonyok figyelembevételével a megfelelő konstansok felhasználásával félkvantitatív meghatározást végezhesünk az üledékekben előforduló ásványok mennyiségi viszonyai tekintetében, tehát inkább a trendjét tudjuk érzékelteni, mint sem pontos, jól reprodukálható értékeket adni, ahol jelentős mennyiségben szerepelnek rétegszilikátok.

1.2 A vizsgált képződmények jellemző rétegszilikát ásványai

Illit-muszkovit

Az illit - hidromuszkovit - hidrocsillám megjelölést az irodalomban nem használják egységesen. MAREL, H. V. /1952/ és NEMECZ E. /1973/ összeállítása képet ad az elnevezés sokaságáról és bizonytalanságáról. A hidrocsillám elnevezést GALPIN /1912/ vezette be. Gyűjtőnévként használjuk olyan hidratált 2:1 típusú csillámok esetében, amelyekben az inaktív kation mennyisége kevesebb.

HENDRICKS és ALEXANDER /1939/ a hidrocsillámra vonatkozóan olyan általános képletet vezettek be, melyben a rétegösszletek között H_2O molekula is helyet foglalhat. Mivel a víztartalom növekedése az elemzések szerint a K tartalom csökkenését eredményezi, azért feltételezték, hogy a hidrocsillámoknál $K^+ - H_3O^+$ ionos helyettesítés következik be. ROSENQUIST /1963/ szerint hidroxonium ion nem fordul elő a szerkezetben és a töltés kiegyenlítődést a

SiO_4 tetraéder oxigénjéhez kapcsolódó proton biztosítja. GRIM, R.E. - BRAY, R.H. - BRADLAY, W.F. /1937/ szerint az illit nem egy specifikus ásvány, hanem egy csillámhoz hasonló ásványcsoportot jelöl. Használják azonban olyan 2:1 típusu agyagásvány jelölésére is, ahol a tetraéderes rétegben a $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ helyettesítés maximum 15 %, az $\text{O}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ maximum 30 %, kisebb K^+ és nagyobb H_2O tartalommal /NEMECZ E., 1973/.

Az újabb vizsgálatok kimutatták, hogy az illit általában nem homogén, hanem közberétegzett illit/montmorillonit, melyben a rétegek egymásutániségében lehet szabályosság, lehet véletlenszerűség és ez utóbbi a gyakoribb. NEMECZ E. - VARJU GY. /1970/ kimutatták, hogy az illit/montmorillonit ásványok illit komponenseinek pozíció betöltése és töltéseloszlása a muszkovit felé folyamatos. Az üledékes eredetű illit/montmorillonitban a Fe és Mg tartalom nagyobb, mint a hidrotermális eredetűben, továbbá az üledékes eredetű illit/montmorillonitoknál a közbetelepült duzzadóréteg 60 %-ot is elérhet. Megállapításuk szerint a képződési folyamatot valószínűleg befolyásolja a K koncentráció, nagyobb pH-nál illit rétegek keletkeznek, ha ez csökken, akkor az $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$ koordináció váltás miatt csökken a tetraéderes rétegekben a Si-ot helyettesítő Al mennyisége és duzzadó rétegek települnek közbe.

A sorban tehát megkülönböztethető: muszkovit - hidromuszkovit - illit - illit/montmorillonit - montmorillonit. Az illit - muszkovit MAREL, H.W. /1950/ szerint tiszta tag esetén a d 1,64 - 1,66 Å tartományban elkülöníthető, mivel az illit diffúz kötegeket képez, a muszkovit éles csucst ad. Több fázisu keverékben azonban ezen a módon alig lehet különbséget tenni. Ebben az esetben a bázis reflexió intenzitás viszonyai nyúj-

tanak segítséget / 001/002 és 004/005 /, ha a kérdéses fázisoknak elég nagy a mennyisége a vizsgált mintában.

MAREL, H.W. szerint a rendezettségi index alapján is elkülöníthető az illit és muszkovit, ha a kőzetben elég nagy a mennyiségük és a nagyobb szögtartományban elég erős reflexiót adnak. A rendezettségi index Ω / a következő képlet alapján számítható:

$$\Omega = \frac{A}{B} 2,57 \text{ \AA} + \frac{A}{B} 1,99 \text{ \AA} + \frac{A}{B} 1,50 \text{ \AA}$$

ahol A = a reflexió magassága mm-ben, B = a reflexió félmagasság szélessége $0^\circ/20 = 1$ mm-ben. Ez az érték az illitnél 5 - 8 között van.

WEAVER, CH.E. /1956/ az expandáló és nem expandáló közbetelepüléseket vizsgálta az illit/montmorillonitnál. Kísérletileg igazolta ezen csucok értékelését és változását etilénlikolos kezelésnél.

Az illitnél és muszkovitnál a 001/002 intenzitás arány nő a Fe^{VI} és Mg^{VI} tartalommal. Ha a csillámnak ideális az Al^{VI} tartalma, akkor a 001/002 intenzitás arány bizonyos mértékben felhasználható a K^+ mennyiségének meghatározására. A $060 / \approx 1,5 \text{ \AA} /$ helyzetéből viszont a $[\text{Fe} + \text{Mg}]^{\text{VI}}$ mennyiségére lehet következtetni. Ha ellenben a helyettesítés nagyobb mértékű, akkor a 001/002 intenzitás arány már nem jellemző a K^+ mennyiségére. Általában széles 001 reflexió kis K^+ tartalmat jelent. Ezt a csucot azonban nagy mértékben befolyásolja a szerves anyag, ugyanis ennek növekedése csökkenti a 001 bázisreflexiójának intenzitását és ha ez elkezdődik, akkor az illit jelenlétére csak a 003 bázisreflexióból lehet következtetni $/ \approx 4,5 \text{ \AA} /$.

LUCAS, J.-CAMEZ, TH.-MILLOT, G. /1959/ tiszta és közberétegzett agyagásványokon, agyagásványos keveréken

kísérletsorozatot végeztek. Mindegyik mintáról három felvétel készült: egy normális porfelvétel, egy glicerinnel kezelt mintáról és egy 550 C°-on izazitott anyagról. Illitek esetében a jellemző csucskok megmaradtak, nem is változtak, csak intenzitásuk csökkent. Kloritok esetében csak az izazitott mintán volt változás, mivel a páros számú rácssíkok eltűntek. Montmorillonitnál viszont glicerinnel kezelt mintánál és az izazitottnál egyaránt változás következett be.

Az üledékekben gyakoriak a közberétegzett ásványok. Ezek általában szabálytalanul rétegződtek különböző rétegszilikátokba. A közbetelepült ásványok három típusa LUCAS, J. et al./1959/ szerint:

- szabályos közbetelepülés, melyben a különböző típusu rétegek meghatározott törvény szerint szabályosan váltakozva következnek egymás után. Szabályos közbetelepülések a reflexiók szabályos sorát adják,

- az ugyanazon típusba tartozó rétegek egy u.n. "pakettet" alkotnak, de ezek egymástól külön vannak választva,

- véletlen közberétegződésnél a különböző típusu rétegek váltakozását semmilyen törvény nem határozza meg. Ez utóbbira alkalmazzák leginkább a "közberétegzett" kifejezést.

Kaolinit bázisréteggként ritkán szerepelhet, így elhanyagolható. Leggyakrabban közbetelepülve a rétegek négy típusa fordul elő:

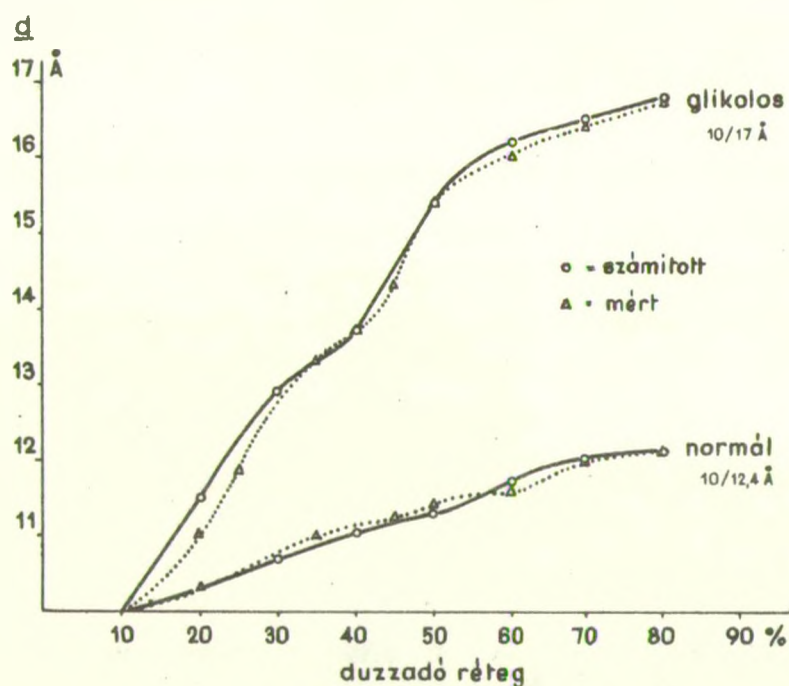
montmorillonit típus, $d_{001} \approx 14$, esetleg $12 \text{ \AA} /K/$,

klorit $d_{001} \approx 14 \text{ \AA}$

vermikulit $d_{001} \approx 14 \text{ \AA}$ és

illit $d_{001} \approx 10 \text{ \AA}$

Ezen ásványok bázisreflexiói közberétegződés esetén a kétféle rétegvastagságu rétegen egyidejű diffrakció eredményeként közbülső helyet foglalnak el. A reflexiók d értékei tehát a közberétegződés mértékétől függően eltolódnak. Ennek változását WEAVER, CH.E./1956/ elméleti és gyakorlati uton igazolta /63. ábra/.



63. ábra

A d_{001} változása a duzzadó rétegek függvényében
WEAVER után

Az agyagásványok előbbi négy típusának lehetséges közberétegződése 6 kombinációt, illetve hat közberétezett ásványcsaládot ad:

- | | |
|------------------------|-----------------------------|
| - illit-montmorillonit | - montmorillonit-klorit |
| - illit-vermikulit | - montmorillonit-vermikulit |
| - illit-klorit | - klorit-vermikulit |

Ezek közül alföldi üledékekben az illit-montmorillonit, illit-klorit és montmorillonit-klorit kombináció jöhet elsősorban tekintetbe.

Illit-montmorillonit₁₄ esetén a csucs helyzete 12 Å körül lesz, montmorillonit₁₂ esetén 11 Å körül. Az illitnek a csucsai változatlanok maradnak. Glicerines kezelés esetén a 14 Å-ös réteg megduzzad és a csucs helyzete 15-16 Å-nél lesz, esetleg megjelenhet a montmorillonit 8,85 Å-ös csucsa is.

Illit-montmorillonit₁₂ esetén etilén-glikolos kezelés után a 12 Å csucs eltűnik, helyette 14 Å-nél tapasztalható reflexió. 550 °C-on történő izbitás után csak az illit 10 Å-ös reflexiója marad meg.

Illit-klorit esetén a normál röntgendiffraktogramon nem lehet eldönteni, hogy közberétegződésről, vagy ezen ásványok keverékéről van-e szó. Etilén-glikolos kezelésnél változás nincs. Ugyanez a helyzet klorit és montmorillonit esetében is.

Klorit

A klorit csoport ásványai 2:2 típusu agyagásványnak foghatók fel. Izomorf helyettesítési lehetőségek miatt igen változatos összetételűek. Felosztásuk alapja részben a tetraéderez rétegben bekövetkezett $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ illetve az oktaéderez rétegben a $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ helyettesítés. Az oktaéderez populáció alapján további elkülönítés lehetséges a kevésbé gyakori dioktaéderez és a nagyon elterjedt trioktaéderez kloritokra.

Hasonlóan a csillámokhoz, a kloritoknál is megvan annak a lehetősége, hogy a rétegkomplexumok egymáshoz képest különböző helyzetet foglaljanak el, különböző

politípusok jöjjenek létre. Figyelembe véve az elterjedés gyakoriságát megállapítható, hogy legstabilisabb a II.b. politípus. Ez azonban nem egyedül a kloritok kémiai összetételétől függ, hanem a természetes előfordulások egyensúlyi feltételeitől is. Az I.b. típus vasban gazdagabb, rendszerint a II.b. típus elváltozási terméke.

A kloritok röntgendiffraktometriás meghatározása elvileg az egymásután következő 00 $\bar{1}$ bázis reflexiók alapján lehetséges. A kloritok nem duzzadnak /ismerünk duzzadó kloritokat is, de jelen esetben nem jöhetnek számításba/, hevítésnél rácsuk csak 500 C° felett változik, adszorpciót sem mutatnak.

A természetes kloritoknál a gyakori politípusok számára BROWN, B.E.-BAILEY, S.W./1962/ reprezentatív d értékeket adott meg:

Poli- típus	d ₀₀₁	d ₀₀₂	d ₀₀₄	I	I	I
II.b	14,14	7,05	3,54	8	10	10
I.b.mon.	14,40	7,15	3,59	6	10	10
I.b.ort.	14,20	7,10	3,59	6	10	8

A kloritokra tipikus vonalak alapján azonban a pontos közelebbi meghatározás nem lehetséges. Lényeges különbség van azonban a 20 $\bar{1}$ és a 20 $\bar{2}$ vonalak intenzitása tekintetében. Itt azonban nehézséget okoz, hogy ebben a tartományban számos más ásványnak is van többé-kevésbé jellemző csúcsa:

Rács- sik	II.b	I	I.b.mon.	I	I.b.ort.	I
20 $\bar{2}$	2,59	50	2,61	15	--	--
201	2,54	80	2,55	05	2,640	15
20 $\bar{3}$	2,44	70	2,475	60	--	--
202	2,38	40	2,39	10	2,505	100
20 $\bar{4}$	2,255	40	2,29	10	--	--
204	2,00	60	2,01	10	2,140	40

A különböző rétegekben lehetséges izomorf helyettesítések befolyásolják mind a d értékét, mind annak intenzitását. A $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ helyettesítés a tetraéderes pozícióban a d_{001} bázistávolságot befolyásolja, mivel a kötőerő a talk és brucit réteg között változik. Al^{IV} felvétellel a d_{001} értéke csökken. Az ortogonális kloritokban a d_{001} értéke 14,55-0,29 Å-re csökken. BRINDLEY, G.W.-GILLERY, F.H./1956/ szerint a tetraéderes koordinációban helyettesítő Al^{IV} mennyisége és a d_{001} érték közötti összefüggés megközelítőleg 14,5 - 0,31, ennek pontos változását röntgendiffraktométeres mérésnél követni lehet.

A magasabb vastartalom ugyancsak befolyásolja a rétegek közötti kötőerőt, ennek növekedése a c periódus csökkenéséhez vezet. Egy további vonatkozás adódik a kloritok $Fe^{2+}/Mn^{2+}/$ tartalmának változásából. A monoklin és ortogonális klorit c cella b paraméterének változása a $d_{060} \approx 1,53 - 1,55$ Å erős reflexiók miatt jól érzékelhető. A Fe^{2+} felvétellel a b paraméter lineárisan emelkedik $/b = 9,21 + 0,037 /Fe^{2+} + Mn^{2+}/$.

A nehézatomok száma a kloritok oktaéderes rétegében megközelítőleg meghatározható a $00\bar{2}$ bázissíkok röntgen elhajlásának intenzitásából $/Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni,$

Fe^{3+} , Cr, Ti/. PETRUK, W./1964/ szerint a I 002 + I 004/ I 003 összefüggés lineárisan emelkedik a nehézatomok számával, ha az oktaéderes rétegekben uralkodóan F^{2+} atomok vannak. Ha az oktaéderes rétegekben asszimetrikus helyzet áll elő, akkor PETRUK szerint a I 003 értéke egy faktorral korrigálható. RISCHÁK G. - VICZIÁN I./1974/ szerint előnyösebben alkalmazható a I 002/I 003 összefüggés, vagy ha ez kedvezőtlen vonalkoincidencia miatt, akkor a I 004/I 003 összefüggést lehet felhasználni. Itt viszont hátrányos, hogy a I 003 nem ad minden esetben jól mérhető adatot.

Az oktaéderes rétegben történő izomorf helyettesítések a páros rendszámú bázisreflexiókat befolyásolják, így előnyösebb lenne a páratlan rendszámú bázisreflexiókat felhasználni a mennyiségi meghatározásnál. A 001 azonban egybeesik a montmorillonit csucsával, alkalmasabb lenne a 003 bázisreflexió, hátránya azonban a kisebb intenzitás. Általában így a 002 bázisreflexiót használják fel, bár ezt zavarja a kaolinit 001-es bázisreflexiója. A kettő együtt azonban ritkábban fordul elő. Ez azonban CARVER, R.E./1971/ vizsgálatai alapján kiküszöbölhető.

A kloritok bázisreflexióira befolyással van a szemcsenagyság is. Amennyiben a szemcsenagyság kicsi, úgy a bázisreflexiók rendszerint kiszélesednek és igen gyakran a hkl reflexiók eltűnnek, vagy csak igen kis intenzitással jelentkeznek.

Mennyiségi meghatározásoknál használt konstansok

A röntgendiffraktogramok értékelése során vannak olyan ásványok, melyeknél az irodalomban megadott konstansok ugyanazok, ezeknél tehát nem volt probléma a

számolásnál. Így a kvarcnál 0,85, a földpátnál 1,4, a kalcitnál 0,95 és a dolomitnál 1,0. Problématisabb volt a rétegszilikátoknál. Első nehézséget jelentette az illit - muszkovit konstansa. Az illit 001, illetve a muszkovit 002 bázisreflexiója közel azonos 20 szög-nél jelentkezik. Az illit jelenlétét majdnem mindig meg lehetett állapítani a reflexiós csucs asszimetriája miatt, ritka volt az az eset, amikor csak az egyik, vagy csak a másik ásvány reflexiója volt meg a diffraktogramon, vagy a kettőt el lehetett különíteni. Ha együttes jelenlétre lehetett következtetni, akkor 1,25 konstanssal történt a számolás, ha a kétféle ásványt el lehetett különíteni, akkor az illitnél 2-vel. Az illit-muszkovit sorozatban általában figyelembe vettük még a d_{060} helyét és intenzitását, valamint a $\approx 10,0 \text{ \AA}$ reflexiós csucs szögnyílását, illetve a félmagasság értékét /1. 1972. évi jelentést/.

A kloritoknál ismert a Fe^{VI} jelentős szerepe. Itt minden egyes átlag és orientált mintában elvégeztük az I 002 + I 004/I 003 számolást. Az esetek legnagyobb részében ez az irodalomban megadott értékhatárok közé esett, így 1-es konstans értékkel számolhattunk. Ahol ez nagyobb volt, ott éppen amiatt, mert a vasban gazdag tagoknál a páratlan rendszámú bázisreflexiók igen gyengék, nem számolhattunk az I 003/I 005 bázisreflexiót sem, így ezeknél bizonytalanná vált a meghatározás.

1.21 A rétegszilikátok jellemzése

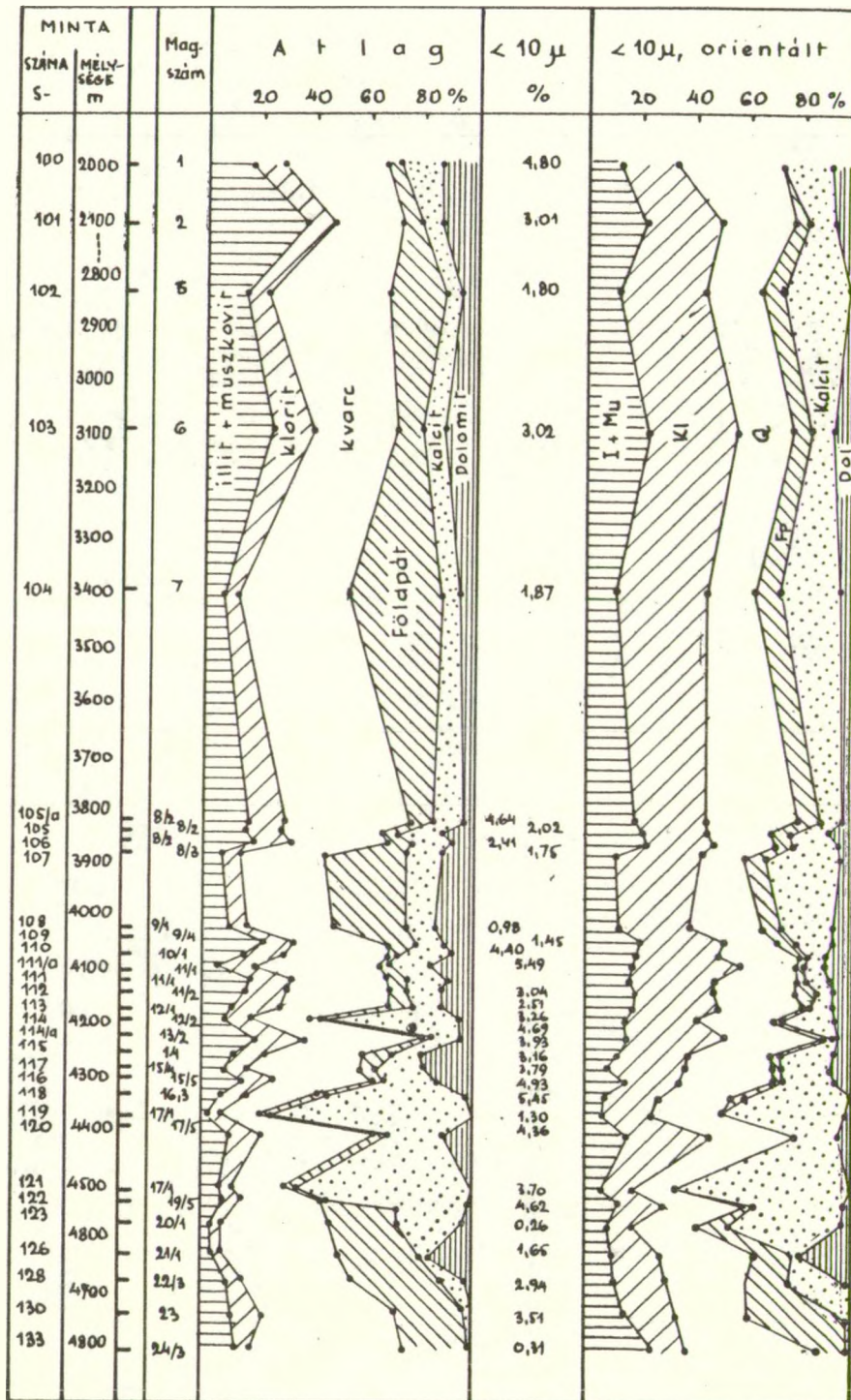
a MAKÓ-2 furás anyagában

A Hódmezővásárhely-makói árokban mélyített Makó-2 furás maganyagát vizsgáltuk 1990,0 m-től 4805,0 m-ig. Ezek

közül az 1. és 2. mag /1990 és 2102 m./ felső-pannóniai koru, az 5-től 11.sz. magig egyértelműen alsó-pannóniai. Véleményeltérés van az első-pannóniai és felső-miocén határ megvonásánál. A 12-es mag /4152,20m/ 10 cm vastagságig emelkedő durva törmelékes betelepüléseket tartalmaz, ami a felette lévő 11. számú magban hiányzik. Belőle *Limnocardium* lenyomatokat határoztak meg. Miután nagyobb mélység felé a durva törmelékes betelepülések egyre vastagabbak lesznek, ezért az üzemi geológusok az alsó-pannón - felső-miocén határt itt húzzák meg függetlenül attól, hogy fáciese eltérő a partszegélyi, elegyesvízi szarmata kifejlődéstől. Elektromos szelvényezés alapján a pliocén-miocén határt a 15. sz. maggal bezárólag 4260 m-re teszik, míg SZÉLES M. szerint /kövületek alapján/ a határ a 16.sz. maggal 4350 m-en van. E kérdésre még a derivatogramok értékelésével kapcsolatban még visszatérünk.

A vizsgált minták a 19-es maggal bezárólag aleuritós agyagmárgás homokkő, márga és mészmárga betelepülésekkel. A 20-as magtól kezdve /4565 m/ konglomerátumos képződmények váltakoznak homokkővekké.

A röntgendiffraktogramokból számított ásványos összetételt, valamint az ülepitett anyag ásványos összetételét, annak mennyiségi viszonyait a 64. ábra mutatja.

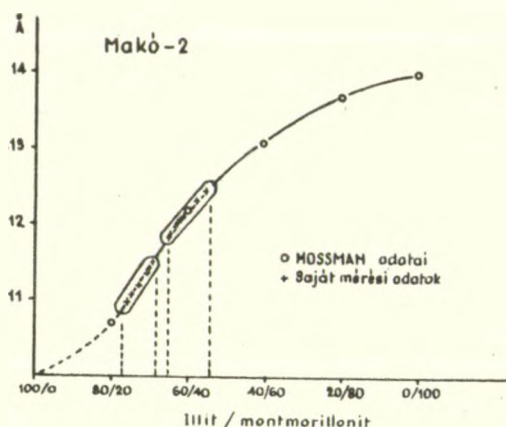


64. ábra. Az ásványos összetétel változása a mély-
séggel a Makó-2 furásban

A 10 \AA -nél bázisreflexiót adó ásványok közül a muszkovit, az illit és a földpátok elváltozási termékeként fellépő szericit egymástól csak ritkán volt elválasztható /pl. 15/5. mag/. A mult évi vizsgálatokból kiderült /Hód.1. furás/, hogy ahol a $\approx 4,45 \text{ \AA}$ -ös csucs a 001 bázisreflexióhoz viszonyítva intenzíven jelentkezett, ott illit nagyobb mennyiségére lehet következtetni./11-es magtól a talpmélységig, tehát nagyjából a miocénnek vett rétegekben/. Figyelembe véve KUBLER, B. /1966/ és LAPHAM, D.M.-JARON, M.G./1964/ vizsgálatait, a Makó-2 számú furás mintáiban is $\approx 10,0 \text{ \AA}$ körüli csucs muszkovit jelenléte esetén magasabb θ értéknél és mindig kis szögnyílású csuccsal jelentkezett, míg illit esetében elnyult, asszimetrikus, nagy szögnyílású csucs volt megfigyelhető néha kisebb szögtartományban. A muszkovit éles csúcsa rendszerint átment asszimetrikus, ellaposodó illit csúcsba. Megállapítható volt az is, hogy a felső-pannóniai és az alsó-pannóniai rétegekben a muszkovit vagy egyenlő mennyiségű az illittel, vagy uralkodó mennyiségben van, a felső-miocén rétegekben a muszkovit ellenében az illit van túlsúlyban. A biotitot a vonalkoincideneciák miatt nem lehetett meghatározni.

A diffraktogramok értékelésénél számos mintán jelentkezett 10 és 14 \AA között kisebb-nagyobb intenzitású csucs, mely szabálytalan közberétegződésre utal. Ezek nagyrészeről ki lehetett mutatni, hogy duzzadó közberétegzódések, melyek d értéke etilénglikolos kezelés után megváltozott. Feltételezve egyenlőre azt a legegyszerűbb esetet, hogy illit/montmorillonit szabálytalan /véletlenszerű/ közbetelepülésről van szó, megszerkesztettük a d értékekhez tartozó komponens arányokat MOSSMAN et al./1967/ adatai alapján. Erre felvittük a saját mintáink

d értékeit, ezek két sávban koncentráálódtak és pedig 70/30, illetve 60/40 illit/montmorillonit aránynál /65. ábra/. A konglomerátumos részben /22, 23 és 24-es magok/, valamint az alsó-pannóniai rétegek felső részében hiányoznak a közbetelepült rétegek.



65. ábra

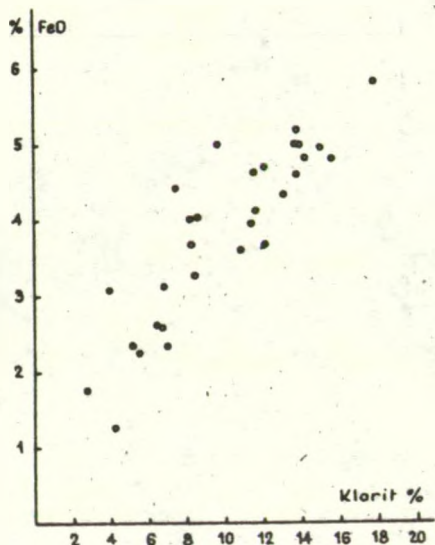
Szabálytalan közberétegződéses d értékei a Makó-2
fúrásban

Ha a kloritok nem tartalmazznak sok vasat, akkor általában a 14 kÅ bázis síkháló távolságok negyed, sőt ötrendű reflexiói is megvannak. Vasban gazdagabb tagoknál

az I. és III. rendű bázisreflexió gyenge, a II és IV. rendű viszont erős.

Ilyen szempontból is megvizsgáltuk a Makó-2 mintáinak diffraktogramjait. Normálisnak mondható a vastartalom, ha az $I\ 002 + I\ 004/I\ 003$ érték 3-nál nagyobb és 9-nél kisebb. Itt a zömnél 3 - 9 közötti értéket kaptunk. Ahol a minta átlagából készült diffraktogramon a $\approx 14,0\ kX$, illetve a $\approx 4,70\ kX$ intenzitása kicsi volt, vagy éppen hiányoztak ezek a reflexiók, ott ez a szám mindig 9-nél nagyobb volt. Így a 102, 103, 105, 111, 111/a, 113 mintákban, ekkor a $d \approx 7,07$ és a $d \approx 3,51$ reflexiók erős intenzitásúak voltak. Gyakorlatilag az alsó-pannóniai minták kloritja vasban gazdagabb, a felső-pannóniai és felső-miocén mintáké normális vastartalommal rendelkezik. Természetesen mindkét helyen vannak extrém esetek, ami következménye lehet annak, hogy a kloritok különböző genetikájúak, különböző lehetett ezeknek leülepedési és diagenezisbeli körülménye.

A minták vas/II/ tartalmának jelentős része a kloritokhoz kapcsolódik, amit mutat a 66. ábra is, ahol egyik tengelyen a klorit százalékos mennyiségét ábrázoltuk, másik tengelyen pedig a FeO tartalmat, melyet kémiai úton határoztunk meg. Az ábra azt mutatja, hogy általában a FeO tartalommal arányosan nő a klorit mennyisége. A nagyobb szórás a minta pirittartalmával értelmezhető. Némi eltérés tapasztalható abban az esetben is, ha a kis szemnagyság miatt /főleg epigén kloritoknál/ a bázisreflexiók kiszélesedtek és a hkl reflexiók eltűntek.

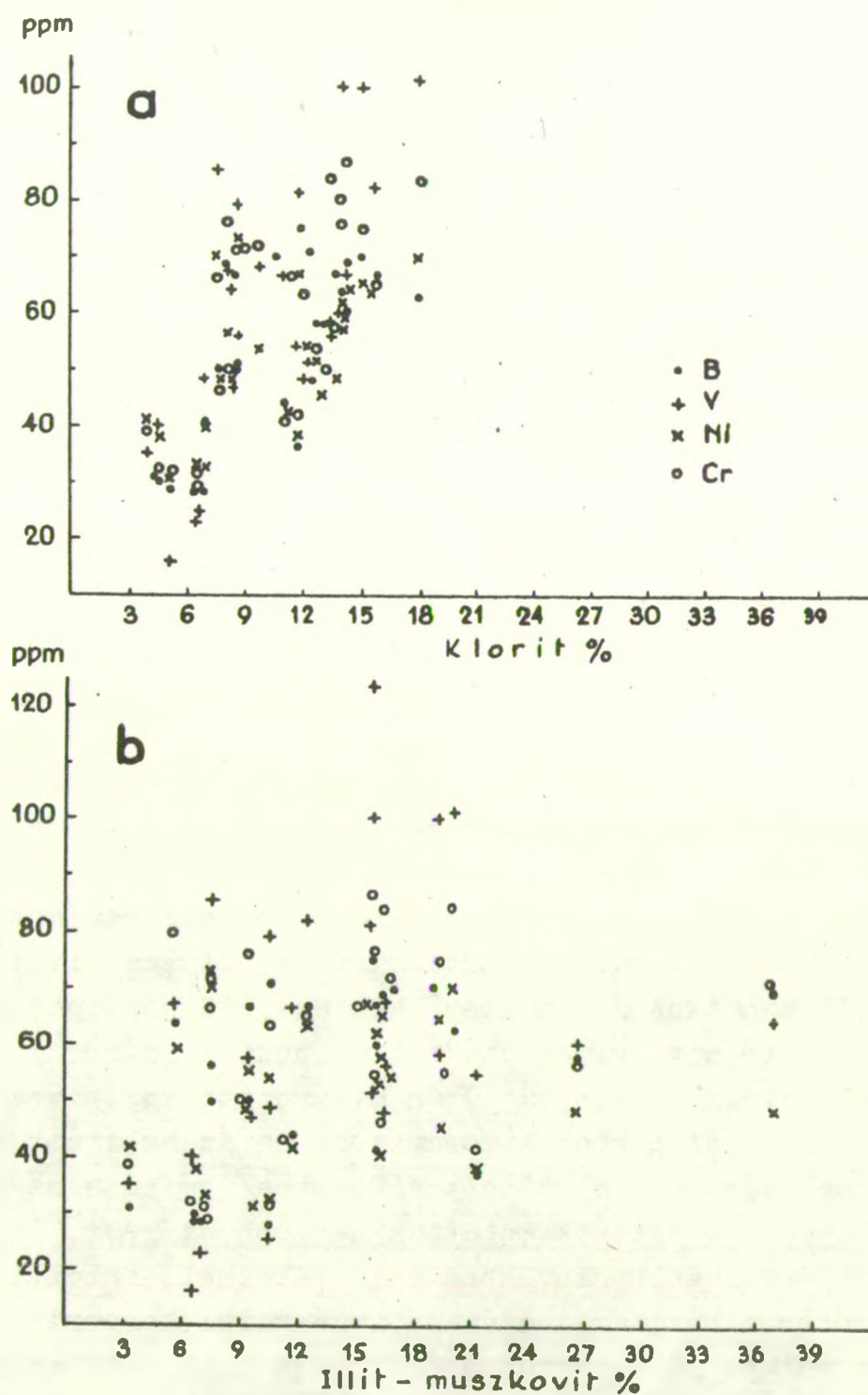


66. ábra

A FeO tartalom és a klorit mennyisége közötti összefüggés

A klorit és egyes nyomelemek mennyisége között határozott korreláció mutatható ki. Míg az illit-muszkovit vonatkozásában igen laza összefüggés volt megállapítható a B, V, Ni és Cr esetében, a szórás rendkívül nagy, addig klorit esetében határozott pozitív korreláció áll fenn a klorit mennyisége és az említett nyomelemek ppm értékei között /67. ábra/. Mindössze néhány esetben a V értékek mutattak nagyobb szórást.

A vizsgált mintákban az értékelhető földpát fajta zömében albit, amit a $d \approx 3,19 \text{ \AA}$ körüli egyetlen maximum mutat, néha megvan a $4,02$ és a $6,36 \text{ \AA}$ -ös csucs is. Helyenként a $3,19 \text{ \AA}$ -ös csucs mellett megjelenik kisebb intenzitással $3,22 \text{ \AA}$ körüli reflexió is, ami a plagioklász sorban az összetétel eltolódását jelenti oligoklász-



67. ábra. A B, V, Ni, Cr /ppm/ összefüggése a klorit /a/ ill. az illit + muszkovit tartalommal /b/ a Makó-2 furásban

andezin felé. Ez utóbbi azonban mindig jóval kisebb intenzitású és változatlanul megjelenik a $4,02 \text{ \AA}$ körüli érték is.

A káliföldpátok közül mikroklint értékelhető mennyiségben nem lehetett kimutatni, mert ennél az ásványnál általában egyetlen maximum van $3,24 \text{ \AA}$ körül és nem volt meg az igen intenzív $4,21 \text{ \AA}$ körüli reflexió sem. Ortoklászta sem lehetett azonosítani, mert ebben az esetben intenzívebben kellett volna jelentkezni többek között a $4,02$ -es és a $3,80 \text{ \AA}$ -ös reflexiónak, ezek pedig legtöbbször hiányoztak, nemhogy nagy intenzitásúak lettek volna.

Ha az egyes mintákban vizsgáljuk a földpát fajtát, akkor megállapítható, hogy ahol a mennyisége $5-6\%$ alatt van, ott általában csak albit fajtájú a mérhető mennyiség, ahol több van, ott oligoklász-andezin is kimutatható /5. mag 2825 m , 7. mag 3395 m , 8. mag 3875 m , 9. mag 4013 m /. A földpát mennyiségének növekedése vagy a muszkovit - illit rovasára /5. és 7. mag/, vagy a muszkovit - illit - kvarc rovasára következett be./8. mag/. A földpát fajának és mennyiségének változása okvetlenül a lehordási terület változásával is összefüggésben van, amit az is bizonyít, hogy albit és savanyu plagioklász csak az alsó-pannonban van, alatta a felső-miocénben csak albit volt kimutatható. A mikroszkóp alatt kimutatható minimális ortoklász, vagy mikroklin tartalom ilyen szempontból nem jellemző, számításba nem vehető. A felső-miocén konglomerátumos szintben a földpát mennyisége a kvarccal együtt a rétegszilikátok és a karbonátok rovasára erősen megnőtt, a földpát faja azonban ekkor is uralkodóan csak albit.

A karbonátok közül az egész furásban egy-ket mintától eltekintve mind a kalcit, mind a dolomit előfordul. A mészmárgás szinteket leszámítva /12/2, 17/1, 19/5 magok/ általában a dolomit közel azonos mennyiségű, amit a kalcit/dolomit arányok is mutatnak.

A 10 mikronnál kisebb frakcióból készült orientált röntgenfelvételek értékeléséből a következők állapíthatók meg. Míg az illit - muszkovit mennyisége viszonylag csak kis mértékben növekedett, mennyiségük változása az egyes mintákban kezd kiegyenlítődni, addig a klorit mennyisége általában megduplázódott, néha megnégyszereződött és a rétegszilikátok együttes mennyisége közel az egész mennyiség felét teszi ki. Fel kell tehát tételezni, hogy a mikroszkóp alatt látható klorit pikkelyek mellett sok mikronos nagyságrendű, esetleg epigén klorittal is számolni kell. Az ülepitett anyagban a kvarc mennyisége lényegesen csökkent, ugyanez állapítható meg a földpátról is, mely több mintából teljesen hiányzott. Valószínű tehát, hogy ahol az átlagmintában nagyobb mennyiségű volt a földpát, abból a nagyobb szemcseméret miatt kiülepedett. Változatlanul megállapítható azonban, hogy a felső-miocénben jellemzően csak albit fordul elő, függetlenül attól, hogy homokkőről, vagy konglomerátumról van-e szó.

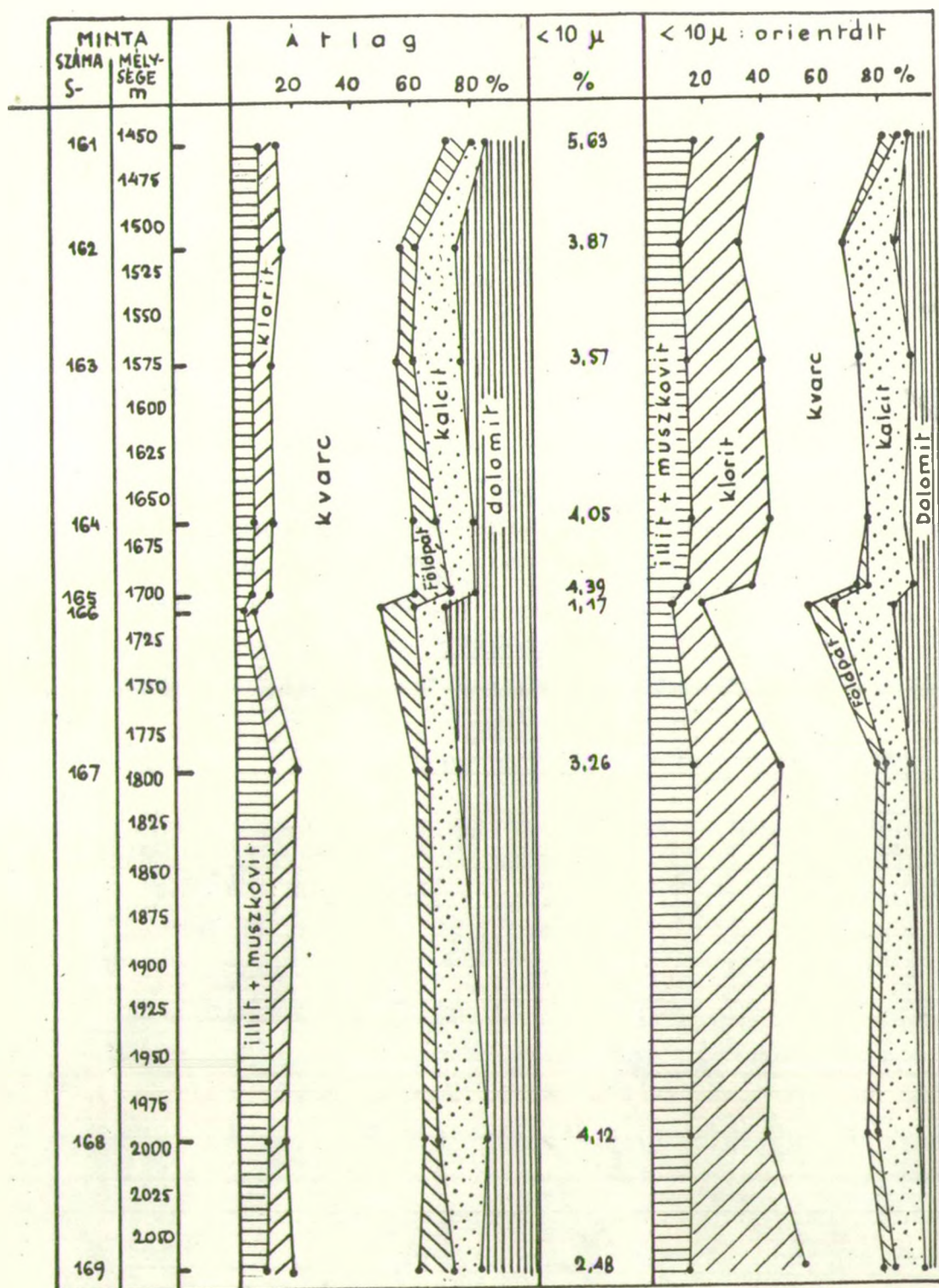
A karbonátokkal kapcsolatban érdemes megemlíteni azt, hogy itt legtöbb esetben csökkent a dolomit mennyisége, ami összefüggésbe hozható azzal, hogy a dolomit-osodás folyamata alatt nagyobb, idiomorf kristályok keletkeztek, ami mikroszkóp alatt is észlelhető volt, és ezek az ülepités során, nagyobb lévén az esési sebességük, kiülepedtek.

1.22 A rétegszilikátok jellemzése

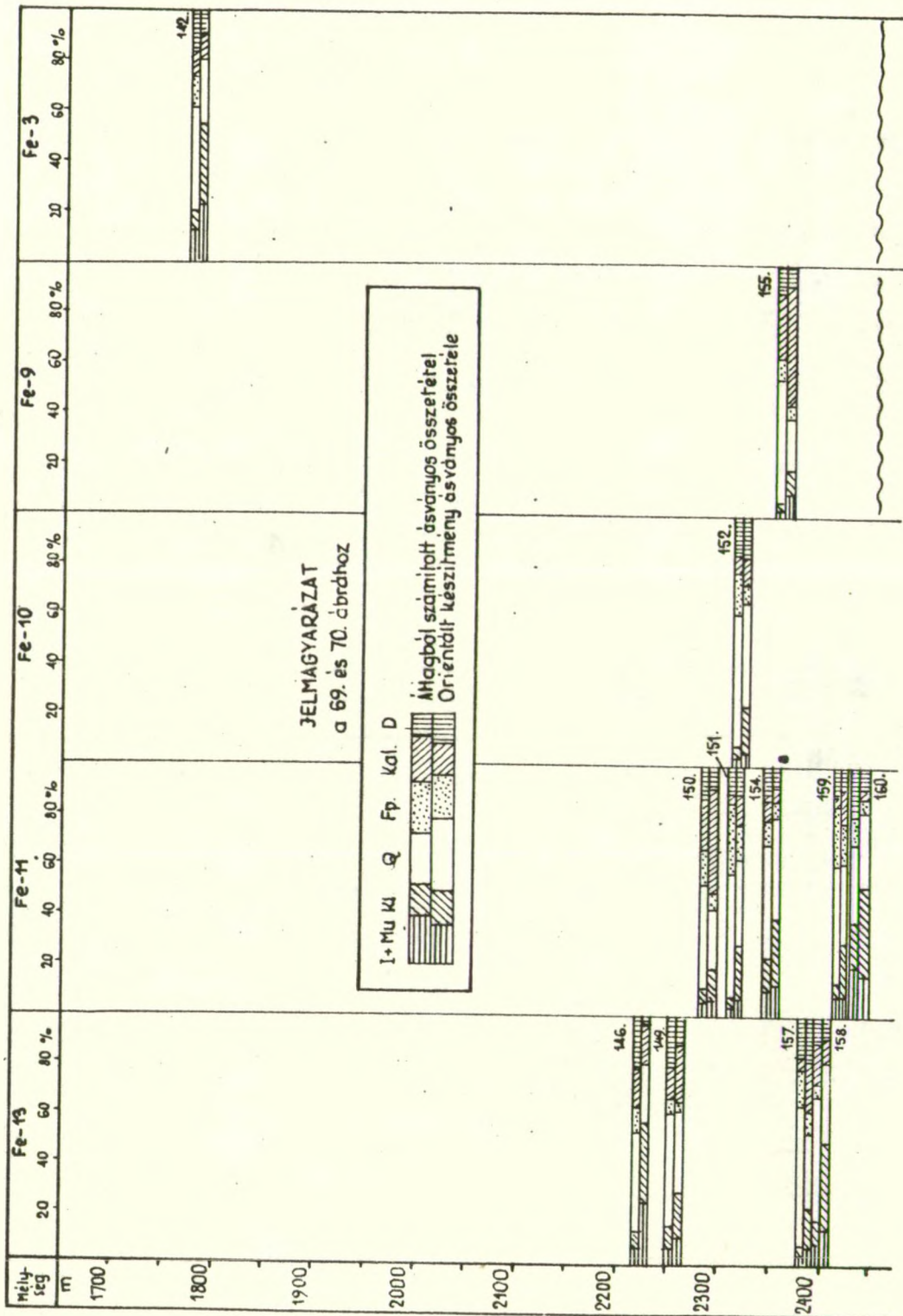
a Ferencszállás és Ferencszállás K-1 terület mintáiban

A ferencszállási és a kiemelt helyzetben lévő Ferencszállás K-1 furás rendelkezésünkre bocsátott magmintái eltérést mutatnak a Makó-2 furás képződményeitől. Az eltérés elsősorban a lényeges mennyiségben szereplő ásványok mennyiségi arányaiban van. Feltűnő, hogy a rétegszilikátok, néhány homokos agyagmárgát leszámítva, csak a felső-pannónban érik el a 20-23 %-ot, kivételesen a 39 %-ot /Fe-6 1709 m/, mennyiségük az alsó-pannónban általában ennél lényegesen kevesebb /8-10 %/, kivételesen néhány agyagmarga tartalmaz nagyobb mennyiséget /pl. Fe-11 2435 m/. A 10 mikronnál kisebb átmérőjű frakció kiülepitett mennyisége és a rétegszilikátok között összefüggés nem volt megállapítható, mert az agyagos frakcióba nemcsak rétegszilikátok, hanem kvarc és kalcit is jelentősen feldusult.

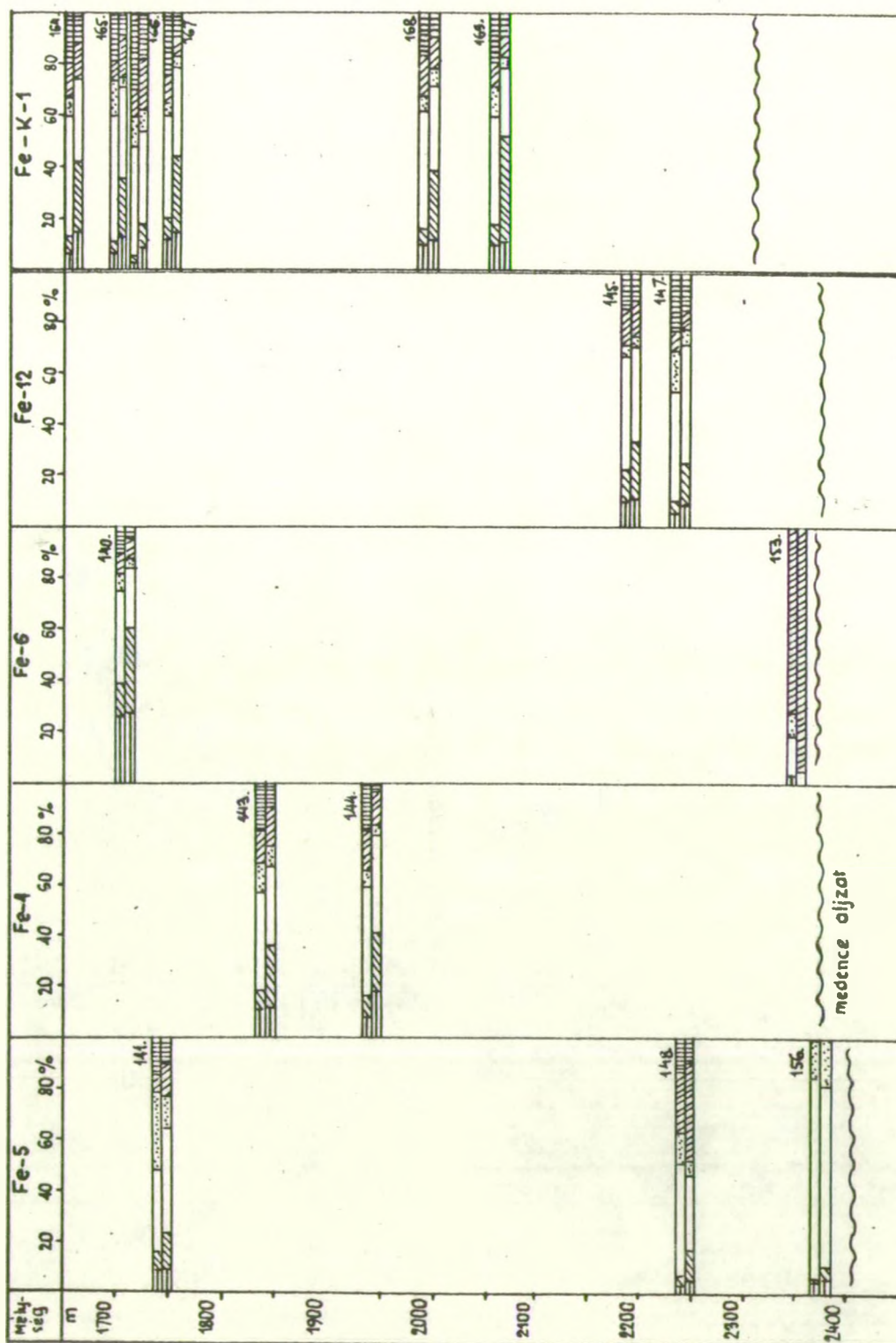
A röntgendiffraktogramok alapján ezen a területen is mind az átlagminták, mind a 10 mikronnál kisebb frakció orientált mintáiból ugyanazokat az ásványokat határoztuk meg, mint a Makó-2 számú furás mintáiból. Mivel a Ferencszállás K-1 furásból 9 minta állott rendelkezésünkre, melyek a 11. mag kivételével felső-pannón korúak voltak, egy szelvényben ábrázoltuk az átlagból és az ülepitett anyagból számított értékeket. /68. ábra/. A többi ferencszállási minta 10 furásból származott, ezek egy része felső-pannón volt, medence aljzati minta viszont nem volt. Ezen furásokból származó mintákat olyan szelvényben ábrázoltuk, ahol a furások megközelítőleg Ny-K-i irányban következnek egymásután. Külön ábrázoltuk az átlagból számított ásványos összetételt és külön az ülepitett, orientált frakcióét /69. és 70. ábra/ egymás alatt.



68. ábra. Az ásványos összetétel változása a mélységgel a Ferencszállás K-1 fúrásban



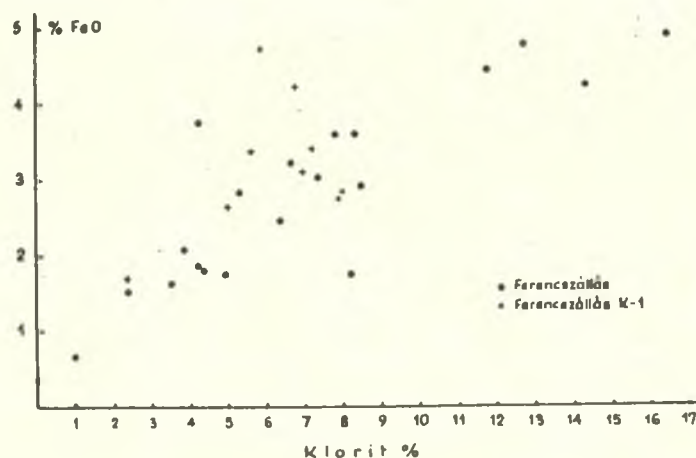
69. ábra. Az ásványos összetétel változása a Ferencszállás Fe-13, 11, 10, 9 és 3 furásiban



70. ábra. Az ásványos összetétel változása a Ferencszállás Fe-5, 4, 6, 12 és K-1 fúrásokban

A muszkovit, illit, szericit sorban duzzadó szabálytalan közbetelepült rétegeket elsősorban ott találtunk, ahol a minta agyagos, márgás volt. Figyelembe véve a d értékeket, az illit/montmorillonit arány nagyrészt 80/20 volt.

A kloritok jellegzetessége, hogy különösen a homokkövekben a muszkovittal és biotittal együtt nagyobb szemnagyságu, összehasonlítva tehát a Makó-2. sz. furás anyagával, nem fogunk tapasztalni általánosan lényeges mennyiség növekedést, ami itt általános volt. A klorit és FeO tartalom közötti összefüggés itt is jól kimutatható /71.ábra/. Valószínű tehát, hogy itt másodlagosan keletkezett, igen apró szemű klorittal nem számolhatunk.



71. ábra

A klorit és az FeO tartalom összefüggése

A földpátok faja igen változatos. A diffrakto-metriás adatok egyaránt utalnak albitra, savanyu plagioklászra és ortoklászra. Ezek elterjedésére és megjelenésére vonatkozóan még tendencia sem állapítható meg. Egy tény, hogy a 10 mikronos frakcióból a földpátok

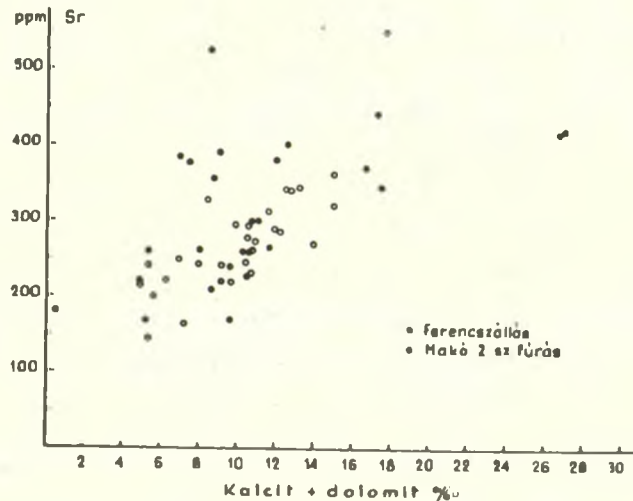
jelentős része kiülepszik, a mennyiség a finom frakcióban mindig lényegesen alacsonyabb, mint az átlagban, sokszor teljesen hiányozni fog.

A kevés és rendszertelenül vett mintákból a karbonátok elterjedésére, mennyiségi viszonyaira nem lehet következtetni. A 10 mikronos frakcióból viszont mindig kisebb-nagyobb mértékben kiülepszik a dolomit, mennyisége az átlaghoz képest mindig alacsonyabb. Eből arra lehet következtetni, hogy a dolomitosodás másodlagos, durvább szemű.

Megvizsgáltuk az egyes kőzettípusokat olyan szempontból is, hogy a kloroformmal kioldott szerves anyag /bitumen A/ és a benzol-aceton-metanol eleggyel /BAM/ kioldott anyag összefüggésbe hozható-e valamelyik itt előforduló kőzettel, vagy pedig a feldúsulása, illetve csökkenése mutat-e valamilyen tendenciát. A Makó-2. sz. furás, valamint a ferencszállási furások anyagának vizsgálati adataiból azt a tendenciát lehetett megállapítani, hogy a bitumen A értékei általában a márgában, agyagos márgában magasabb értéket mutatnak, a homokkövekben viszont általában a benzol-aceton-metannal kioldott szerves anyag mennyiség mutatott magasabb értéket. Ez valószínűleg összefüggésbe hozható a különböző mobilitással.

Ugyancsak egyértelműen megállapítható volt mind a Makó-2. sz. furás, mind a ferencszállási furások magmintái nyomelem tartalmának vizsgálatánál, hogy a Sr a karbonátásványokhoz kötött /kalcit, dolomit/. Ha a CO_2 tartalom mennyiségét vizsgáltuk a Sr mennyiségének függvényében /ppm/, akkor nagyobb szórás volt, mintha

a kalcit-dolomit ásványok együttes mennyiségét vizsgáltuk ugyanilyen összefüggésben /72. ábra/.



72. ábra

A Sr és a karbonáttartalom
összefüggése

Az adatok azt mutatják, hogy a kalcit és a dolomit együttes mennyiségének növekedésével együtt arányosan nő a Sr mennyisége is.

2. A geokémiai vizsgálatok adatainak összefoglaló értékelése

2.1 A minták karbonáttartalmának jellemzése

2.1.1 A karbonáttartalom meghatározásával kapcsolatos általános észrevételek

Mielőtt a karbonáttartalom változását a mélység függvényében áttekintenénk, szükségesnek tartjuk utalni az összetétel, a kalcit-dolomit mennyiségének meghatározásában rejlő hibalehetőségekre.

Az összes CaO és az összes MgO tartalom komplexometriás valamint a karbonátos CO_2 gáztérfogatos módszerrel történő meghatározása megbízható, analitikai pontosságú mérésnek tekinthető. A kalcit/dolomit arányának a kalcit $3,03 \text{ \AA}$ -nél illetve a dolomit $2,896 \text{ \AA}$ -nél lévő csucsainak intenzitás aránya alapján történő röntgendiffraktometriás meghatározása már nem tekinthető az előbb említett módszerek pontosságával azonosnak.

TENNANT és BERGER /1957/, a módszer kidolgozói 10 - 90 % dolomit között $\pm 5 \%$ pontosságot adnak meg, s a kimutathatóság alsó határát 2 - 3 % dolomitban jelölik meg. Egyébként a magunk előző évi vizsgálatai során /1971. évi jelentés/ a hivatkozott szerzőkével csaknem teljesen azonos lefutású kalibrációs görbét nyertünk, ami mindenesetre a módszer jó reprodukálhatóságára utal. Ez a módszer magában azonban csak a kalcit-dolomit arányról ad képet, a karbonátokat 100 %-nak tekintve, de nem adja meg a mintában a kalcit és a dolomit tényleges százalékos mennyiségét.

Ezért kombináltuk a röntgenográfiai eljárást a karbonátos CO_2 gáztérfogatos meghatározásával, hogy a kétféle uton nyert adatokból kiszámíthassuk az említett karbonátok tényleges mennyiségét. Ez a számítás óhatatlanul további bizonytalanságot visz be a végeredménybe részben azzal, hogy a karbonátban csak kalcium és magnézium jelenlétét tételezi fel, holott az vas/II/-t is tartalmazhat karbonátos kötésben, csak hogy ennek mennyiségét bajos meghatározni, mivel savas oldáskor nemcsak a karbonát oldódik, de a klorit oldódásával is számolni kell, ezzel azonban a vas mellett nem-karbonátos kötésben jelen volt magnézium is oldatba kerül. Továbbá a kalcit és a dolomit mennyiségének a kiszámításánál csupán kalcitra és 1:1 Ca-Mg-dolomitra számolhatunk, holott a kalcitrácsban is jelen lehet magnézium, dolomit-fázis jelenléte nélkül is illetve a dolomit sem szükségszerűen ideális 1:1 Ca-Mg-dolomit.

Egyébként hasonló megoldással lehet találkozni a legújabb irodalomban /J.C. van MOORT, 1973/ is azzal a különbséggel, hogy a hivatkozott szerző az általunk használttól valamivel eltérő 20 értékeket alkalmaz, a mintái kalcit, dolomit ill. sziderit tartalmára viszont a magunk gondolatmenetéhez hasonlóan állandó CaO , MgO ill. FeO értékekből számol. Az említett szerző által említett nehézségek is azonosak az általunk vázoltakkal: nem lehet a minta karbonát-fázisát úgy eltávolítani, hogy egyidejűleg ne távolítanánk el a nem-karbonát-fázis egy részét is, így lehetetlen az utóbbi fázis átlagos kémiai összetételéről direkt információt nyerni.

Mindenesetre a karbonát-fázis e módszerrel történő meghatározása, a röntgenográfiai és kémiai módszer összekapcsolása megbízhatóbb értékeket szolgáltat, mint ha csak a röntgendiffraktogramon mért csúcs-intenzitások alapján számolunk bizonyos konstansok alkalmazásával.

Minden, az előbbiekben említett elvi nehézség ellenére a kapott adatok alkalmasak a fő tendenciák megragadására, a dolomitosodás intenzitása változásának bemutatására a mélység függvényében illetve ez a számítás-mód lehetővé teszi a nem-karbonát fázishoz tartozó CaO és MgO mennyiségének a meghatározását is, ami viszont csak kémiai elemzésből nem adható meg kellő megbízhatósággal.

Ugyanekkor a jövőre nézve is változatlanul lényegesnek véljük a dolomitosodás és egyáltalában a karbonáttartalom jellegének és mennyiségének tanulmányozását, a vertikális és horizontális eloszlás meghatározását, miután egyrészt a kalcit oldódása és újrakicsapódása, a dolomitha való átalakulása, a dolomit oldékonysága szoros kapcsolatban van a szivárgó oldatok összetételével, salinitásával, a hőmérséklettel, másrészt mivel a dolomitosodás térfogatnövekedéssel jár és így csökkenti a pórustérfogatot, a kérdés feltehetően nem közömbös a fluidumok migrációjának oldaláról nézve sem. Természetesen a kép teljessé akkor válna, ha ezeket az említett adatokat kapcsolatba lehetne hozni ugyanazon mintákra vonatkozó porozitás-vizsgálatok adataival, illetve a megfelelő szintek rétegvizeire vonatkozó vízkémiai adatokkal.

A Makó-2 furás mintáinak karbonáttartalma

Minta	CO ₂ %	CaCO ₃ %	CaMg/CO ₃ /2 %	Karbonát
S-100	11,74	13,24	12,40	25,64
S-101	10,39	6,85	15,46	22,31
S-102	5,5	6,05	5,95	12,00
S-103	7,97	7,62	9,68	17,30
S-104	7,18	8,83	6,91	15,74
S-105/a	4,91	6,37	4,43	10,80
S-105	11,76	13,24	12,45	25,69
S-106	9,21	13,62	6,74	20,36
S-107	8,48	11,67	7,01	18,68
S-108	7,42	8,40	7,82	16,22
S-109	8,78	9,78	9,39	19,17
S-110	9,13	12,26	7,84	20,10
S-111/a	9,79	11,12	10,28	21,40
S-111	10,33	11,76	10,83	22,59
S-112	9,69	10,67	10,48	21,15
S-113	8,61	9,94	8,88	18,82
S-114	16,67	33,94	3,67	37,61
S-114/a	5,16	7,28	4,11	11,39
S-115	11,04	10,22	13,72	23,94
S-117	12,52	11,10	16,01	27,11
S-116	10,52	12,85	10,20	23,05
S-118	17,60	40,03	0,00	40,03
S-119	27,20	61,87	0,00	61,87
S-120	10,78	15,70	8,14	23,84
S-121	26,85	61,07	0,00	61,07
S-122	17,24	39,21	0,00	39,21
S-123	14,54	28,62	4,11	32,73
S-126	8,65	0,00	18,12	18,12
S-128	5,46	12,42	0,00	12,42
S-130	0,06	-	-	-
S-133	0,11	-	-	-

A Ferencszállás Fe-3 - Fe-13 furások

mintáinak karbonáttartalma

Minta	CO ₂ %	CaCO ₃ %	CaMg/CO ₃ /2 %	Karbonát %
S-140	7,96	8,15	9,18	17,33
-S-141	7,91	5,03	11,95	16,98
S-142	10,43	5,94	16,38	22,32
S-143	11,74	9,62	15,74	25,36
S-144	10,67	10,81	12,41	23,22
S-145	10,07	10,69	11,25	21,94
S-146	12,27	13,12	13,62	26,74
-S-147	9,15	4,57	14,96	19,53
-S-148	14,92	18,13	14,57	32,70
S-149	10,78	10,78	12,65	23,43
-S-150	12,64	14,51	13,12	27,63
-S-151	5,36	3,03	8,45	11,48
-S-152	7,93	3,62	13,28	16,90
-S-153	32,97	74,99	0,00	74,99
S-154	6,17	3,50	9,70	13,20
-S-155	17,70	26,86	12,34	39,20
-S-156	0,24	-	-	-
-S-157	9,01	4,14	15,06	19,20
-S-158	8,49	9,81	8,77	18,58
-S-159	5,75	3,07	9,23	12,30
S-160	7,42	2,02	13,68	15,70

5. táblázat

A Ferencszállás K-1 furás mintáinak
karbonáttartalma

Minta	CO_2 %	CaCO_3 %	$\text{CaMg}/\text{CO}_3/2$ %	Karbonát %
S-161	5.32	2.41	8.93	11.34
S-162	13.93	9.19	20.73	29.92
S-163	15.07	12.62	19.95	32.57
S-164	11.71	9.47	15.82	25.29
S-165	10.86	5.69	17.52	23.21
S-166	13.13	5.99	22.00	27.99
S-167	10.45	5.94	16.43	22.37
S-168	12.63	12.92	14.57	27.49
S-169	10.86	6.05	17.19	23.24

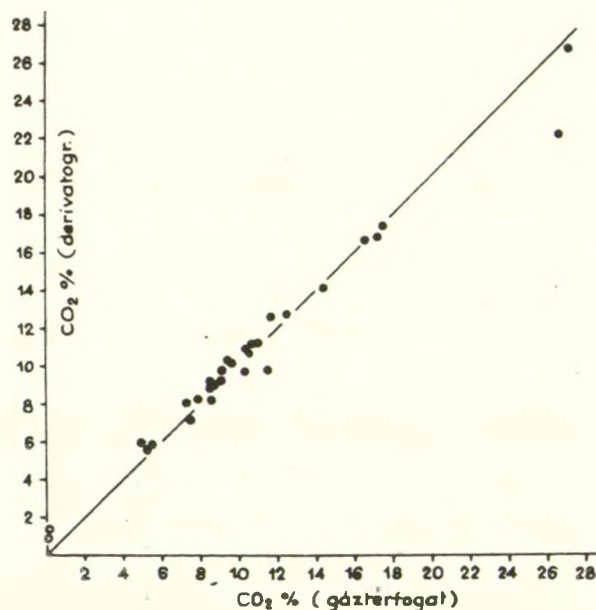
A karbonát-fázis jellegének valamint a nem-karbonát fázis összetételének a vizsgálata más szempontból is jelentős lehet a következőkben. A nemzetközi irodalomban az utóbbi években egyre gyakrabban lehet találkozni az üledékek fejlődéstörténetére vonatkozó tanulmányokkal, s ezekben nem csekély szerepet játszik az üledékek karbonát-fázisának és nem-karbonát fázisának vizsgálata, amelyben a Ca és Mg tartalom, illetve a kémiai elemzés során meghatározott összes CaO és MgO tartalom megozslása a karbonát-fázis és a nem-karbonát-fázis között lényeges szerepet játszik, amennyiben

különös figyelmet fordítottak az üledékek, különösen a pelitek magnézium és kalcium tartalmára mint a képződmény kora és metamorfózis foka függvényére, e helyen csupán J.C. van MOORT két legutóbbi cikkére hivatkozva /1972, 1972/ illetve VINOGRADOV és RONOVI /1956/ valamint RONOVI és MIGDISOV /1971/ cikkeire utalva. Az általunk tavaly bevezetett - és véleményünk szerint tovább finomítható és pontosítható módszer a karbonáttartalom meghatározására és ezzel a szilikátos fázishoz tartozó CaO és MgO mennyiségének meghatározása, ha nem is egy vagy két furás anyagának feldolgozása után, de kellő számú adat birtokában lényeges szerepet játszhat a jövőbeni hazai viszonylatban a kristályos medencealjzat illetve a medence peremi részek valamint az aljzatot fedő üledékes takaró geokémiai fejlődéstörténetének elemzésében is.

2.12 A karbonáttartalom mennyiségi változásának jellemzése a derivatográfiás módszerrel

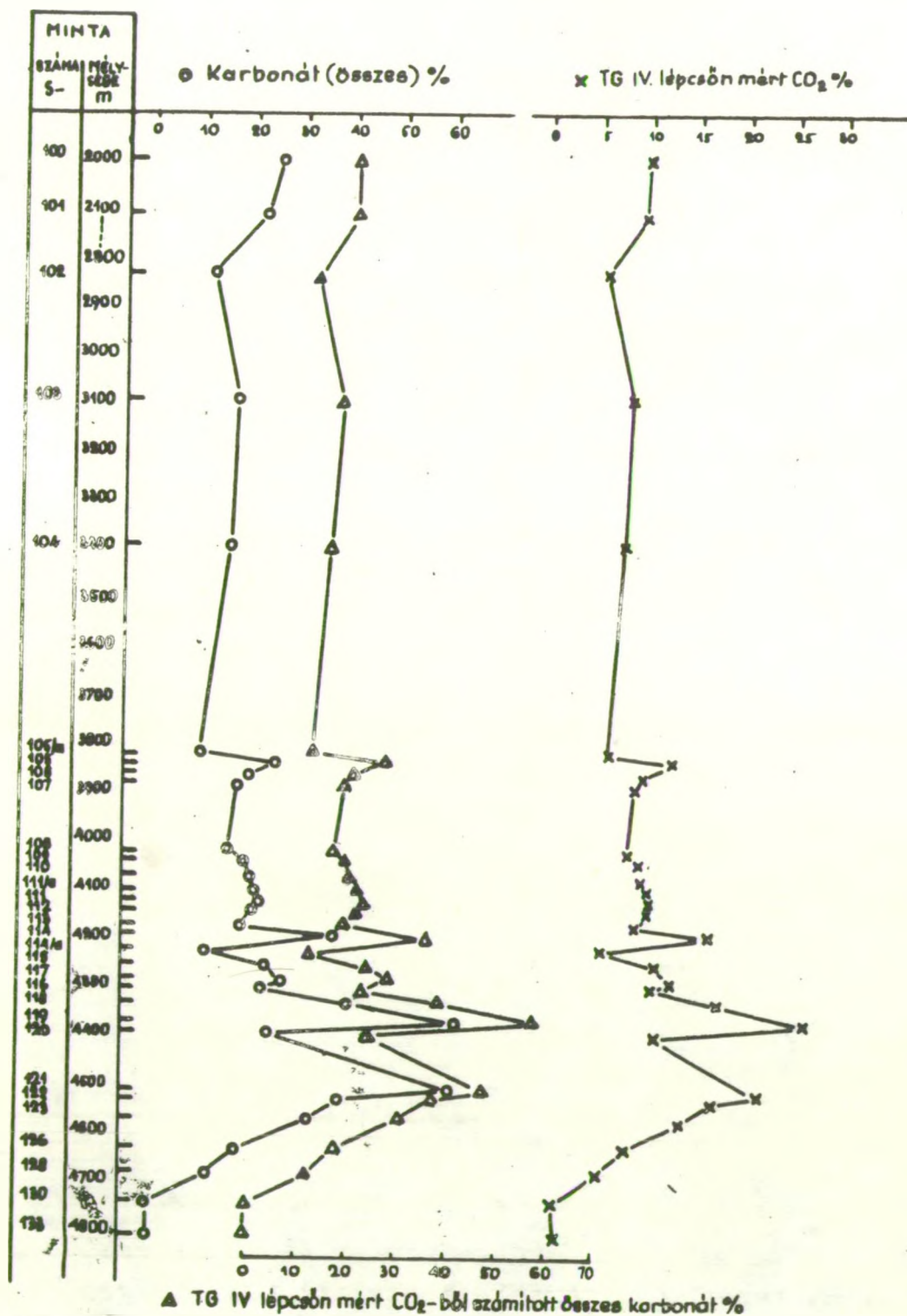
Az I. és II. kötetben az egyes mintákra vonatkozó adatok mellett közöltük minden minta derivatogramját is, amelyen az utolsó lépcső a karbonátok CO_2 tartalmát adja meg /TG görbe/. A TG görbén a karbonátos CO_2 leadását jelentő és mennyiségileg jellemző lépcső kezdete mintáról mintára változik és pl. a Makó-2 furás mintáiban a két szélső érték $610 - 665^\circ\text{C}$. Középtétekben a CO_2 veszteséget jelentő TG lépcső kezdete 637°C -ra tehető. A TG lépcső magasságából számított CO_2 tartalom például a Makó-2 furásból származó 31 mintában középtétekben 10.59 %-nak adódott, míg ugyanezen minták

karbonátos CO_2 tartalma a gáztérfogatos módszerrel meghatározva, középértékben 10.52 % volt. A kétféle módszerrel meghatározott CO_2 tartalmak középértékének ez az igen jó egyezése természetesen nem jelenti egyben azt is, hogy az egyes mintáknál nem fordulnak elő lényegesebb eltérések is, ezek viszont az átlagolásnál kiegyenlítődnek. Ez viszont azt jelenti, hogy amennyiben nem szükséges pontos adatok produkálása, a karbonáttartalom változása például a mélység függvényében általánosságban jellemezhető a derivatográfiás méréssel meghatározott CO_2 tartalommal is. A gáztérfogatos eljárással és a derivatográfiás eljárással kapott CO_2 tartalmak közötti lineáris összefüggést egyébként jól szemlélteti a 73. ábra.



73. ábra

A gáztérfogatos és a termogravimetriás módszerrel meghatározott CO_2 tartalmak közötti összefüggés



74. ábra. A karbonáttartalom változása a Makó-2 fúrásban: 1/ röntgendiffraktometrián meghatározva, 2/ ▲ TG IV lépcsőn mért CO₂ tartalomból számítva, 3/ a TG IV lépcsőn meghatározott CO₂ tartalom

Mint említettük volt, röntgendiffraktometriás és gáztérfogatos méréssel kapott adatokból számítottuk ki a minták kalcit és dolomit illetve összes karbonát tartalmát. Ezeket az adatokat tünteti fel a Makó-2 furás mintáira az 3. táblázat, a Ferencszállás Fe-3 - Fe-13 furások magmintáira a 4. táblázat és végül a Ferencszállás K-1 furás magmintáira vonatkozóan az 5. táblázat.

A Makó-2 furás mintáira vonatkozó /S-100 - S-133 minta/ összes karbonáttartalom változását a mélység függvényében a 74. ábra első görbéje szemlélteti. Ugyanezen az ábrán a 3. görbe pedig a termogravimetriásan meghatározott CO_2 tartalom változását mutatja a mélység függvényében. Ugy véljük, hogy egyrészt a 73. ábrán bemutatott összefüggés igen szoros linearitása, valamint a 74. ábrán az 1. és a 3. görbe csaknem tökéletesen párhuzamos lefutása, kitűnő korrelációja alátámasztja az előbb mondottakat, hogy ti. ha nincsen szükség pontos számszerű adattal kifejezni a karbonát-fázis mennyiségét, hanem csak a karbonáttartalom tendenciaszerű változását kell megadni, úgy a termogravimetriás méréssel meghatározott, az amugyis felveendő derivatogramról leolvasható, zömmel a karbonátok CO_2 leadását jelző 637°C körül kezdődő TG lépcső kiértékelésével kapott CO_2 tartalom is elegendő e célra.

Kérdéses volt azonban számunkra, hogy ebből a termogravimetriás uton kapott CO_2 értékből mennyire jogosult legalább a karbonát-fázis összmennyiségére számolni. Ha a CO_2 %-os mennyiséget CaCO_3 -ra akarjuk átszámítani, úgy a faktor 2.27, ha viszont $\text{CaMg/CO}_3/2$ -re, úgy a szorzó faktor 2.09.

A Makó-2 furás mintáiban a röntgenográfiás és a kémiai módszer kombinálásával meghatározott karbonát-tartalmat elosztottuk a minta derivatográfiás uton meghatározott CO_2 tartalmával, s ily módon minden mintára vonatkozóan egy-egy faktort nyertünk, amelynek értéke a minták zömében 2.06 és 2.32 között mozog, vagyis az alsó határ megfelel a CO_2 tartalomnak $\text{CaMg/CO}_3/2$ -re történő átszámításához használt elméleti faktornak, míg a magasabb érték a CO_2 CaCO_3 -ra történő átszámításának faktorához áll közel. Azokban a mintákban, amelyekben a röntgenográfiái vizsgálat nagyjából azonos arányban mutatta a kalcit és a dolomit jelenlétét, a faktor rendszerint 2.08 - 2.10 körüli értéknek adódott, míg a magasabb faktor 2.28 - 2.32 azokban a mintákban adódott, amelyek csak kalcitot tartalmaztak illetve amelyekben a kalcit dominált.

Voltak erősen kiugró értékek is /2.62, 2.76/ amelyek mérési hibával magyarázhatók. Ha most a faktorok középértékét számítjuk - beleszámítva a kiugró és feltehetően mérési hibából, ami alatt elsősorban esetleges inhomogenitás értendő, összetételbeli eltérés a röntgendiffraktometriás, a gáztérfogatos és a derivatográfiás méréshez használt mintákban - 2.16 adódik. Ezzel a faktorral sorra beszorozva a termogravimetriás méréssel kapott CO_2 %-os értékeket, igen jó közelítéssel - kevés kivétellel - megkapjuk a minta összes karbonáttartalmát - egyelőre nem véve figyelembe a karbonáttartalom eloszlását a kalcit és a dolomit között - amelyet a röntgendiffraktometriás módszerrel nyertünk. Lényegesebb eltérés elsősorban a nagyobb karbonáttartalmu és kalcitot

vagy uralkodóan kalcitot tartalmazó mintáknál mutatkozott.

A 74. ábrán a 2. görbe ezeknek, az ily módon számított értékeknek a változását tünteti fel a mélység függvényében. Amint látható, a korreláció a röntgenográfiai és kémiai módszerrel meghatározott összes karbonáttartalom és a termogravimetriásan kapott CO_2 értékekből való számítással nyert összes karbonáttartalom között tökéletes. Vagyis a termogravimetriás mérésekből kapott CO_2 tartalom nemcsak a karbonát viszonylagos mennyiségének változását jellemezheti a mélység függvényében, de abból az összes karbonáttartalom %-os mennyisége is kiszámítható, ha nem is analitikai pontosságu adatként, de igen jó közelítő jelleggel. Ugy véljük, hogy a jelenleg folyamatban lévő, a karbonátok meghatározását célzó metodikai vizsgálataink végeredményeként pontos és viszonylag gyors, megbízható módszer áll rendelkezésünkre.

A kalcit és a dolomit és ebből az összes karbonát mennyiség kombinált módszerrel /röntgendiffraktometria és kémiai elemzés/ történő meghatározásával kapcsolatban az előzőkben megemlítettük a hibalehetőségeket is. A termogravimetriás uton az előzőkben vázolt módon kapott karbonáttartalom igen jó egybeesése a másik uton kapott értékekkel /74. ábra 1. és 2. görbe/ arra utal, hogy a hibalehetőségek ellenére a módszer használható értékeket szolgáltat.

Az is megjegyzendő, hogy egyrészt a legjobb egyezés a kétféle uton kapott értékek között azoknál a mintáknál mutatkozott, amelyekben a kalcit és a dolomit közel azonos arányban volt jelen, másrészt ha a CO_2 CaCO_3 -ra való átszámítási faktorának /2.27/ és $\text{CaMg}/\text{CO}_3/2$ -re

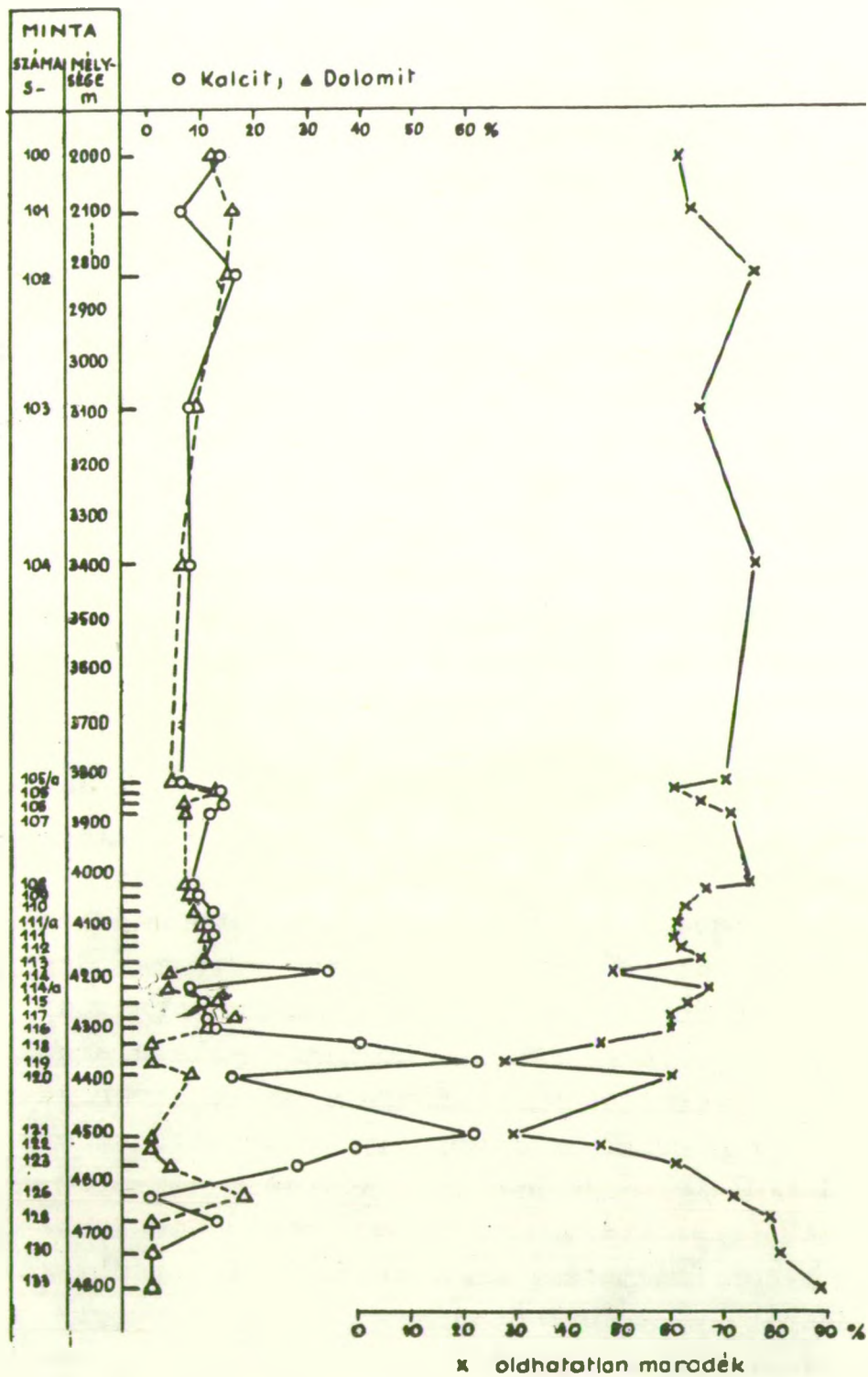
történő átszámításához használt faktor /2.09/ középértékét vesszük, 2.18-at kapunk, vagyis igen közelálló értéket a tényleges mérésekből meghatározott egyedi faktorok középértékéhez /2.16/.

2.13 A karbonáttartalom változása a mélység függvényében az egyes területeken

Amint az a 74. ábra 1. görbéjéből /összes karbonáttartalom/ kitűnik, a Makó-2 furásban a karbonát mennyisége 2000 m-től 4150 m-ig igen minimális változást mutat, csupán a 3872 m-nél mutatkozó aleurolitos agyagmárgában jelentkezik kis-karbonátos maximum. A 4150 m-es szinttől azonban a karbonát mennyisége jelentősen növekszik, s maximumot 4370 m-nél mutat az S-119 számú aleuritós mészmárgában, hasonló nagyságu a karbonáttartalom a 4501 m-es mélységből származó S-121 számú mészmárgában. Ettől kezdve a karbonáttartalom rohamosan lecsökken, s mennyisége már a 4620 m-en megfelel a 2000 - 3800 m közötti-részből származó minták átlag karbonáttartalmának. Az S-100 és az S-101 számú minta felsőpannón koru, a minták az S-102 számú magtól /magszám 5/2, mélység 2825,10 - 2825,20 m/ alsó pannón koruak. Kérdés, hogy a karbonáttartalom változása mond-e valamit az alsó pannón - miocén határra nézve? A 270. oldalon már utaltunk arra, hogy az alsó pannón - miocén határra nézve háromféle nézet is van, és pedig a geológusok a határt kb. 4156 m-nél vonják meg, ami az S-114 és az S-114/a minta között van, elektromos szelvényezés

alapján a határ kb. 4260 m-re tehető, ami az S-116 és az S-118 minta között van, s végül kővületek alapján a határ 4350 m-nél lenne, ami az S-118 és az S-119 minta közé esik. A vitás határszakaszról meglehetősen kedvező eloszlású a mintavétel, tagadhatatlan, hogy a karbonát-tartalom az S-114 számú mintánál /4153 m/ mutat először számottevőbb kiugrást s ettől kezdve a karbonáttartalom ha visszaesésekkel is, de erősen növekvő tendenciát mutat, az S-119 számú mintánál /4371 m/ maximumot érve el. A képhez még az is hozzátartozik, hogy míg az S-116-as mintáig /4152 m/ a karbonáton belül a kalcit és a dolomit nagyjából azonos arányban szerepel, az S-116 számú mintától /4284 m/ kezdve a dolomit minimálisra csökken s uralkodó a kalcit s ez tart a 4565 m-en lévő S-123-as mintáig / 20/1 magszámu minta/, amint az a 75. ábrán jól látható. Igaz, hogy az S-114 számú minta esetében /4153 m/ és a közvetlen alatta következő S-114/a minta /4162 m/ esetében is a kalcit az uralkodó s a dolomit egészen csekély mennyiségű, de ezután 4284 m-ig /S-116/ ismét azonos mennyiségű a kalcit és a dolomit. Az a benyomásunk, hogy lecsinkább az S-118 számú /4301 m/ mintánál valószínűsíthető a határ / sajnos 4248 m-ből és 4301 m-ből van mintánk, a közbülső részből nincsen/, de még fokozottabban biztosra vehető, hogy az S-119 számú minta /4371 m/ miocénkorunak tekintendő, mivel a derivatogramján a szervesanyag tartalomra jellemző exoterm effektusok rendkívül megegyezőnek mutatkoztak a Hód-l furásból származó és biztosan miocén kő minták derivatogramjának szerves effektusaival /1. 1972. évi jelentés/.

Határozottabb véleményt csupán azért nem kísérelhetünk meg, mivel 4301 m /S-118/ és 4371 /S-119/ közötti részből nincsen mintánk.



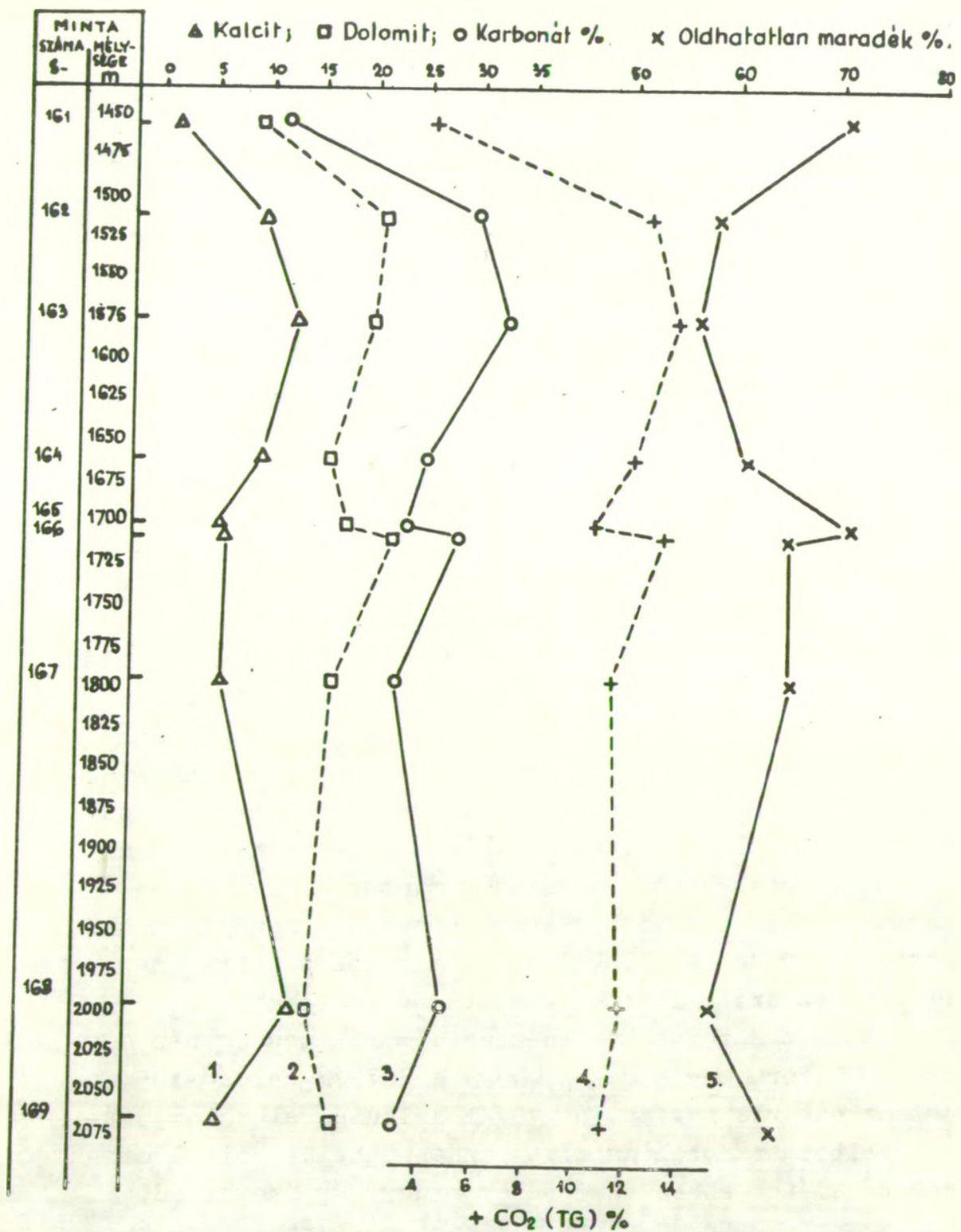
75. ábra A kalcit és a dolomit valamint az oldhatatlan maradék változása a mélységgel a Makó-2 fúrásban

Nem tartanánk hiábavalónak, hogy a kérdéses szintekből sűrítsük a mintákat, mert úgy tűnik, hogy a karbonáttartalom és a szervesanyag tartalom effektusainak derivatográfiás vizsgálata együttesen alátámaszthatja a háromféle megfontolása alapján eszközölt pliocén-miocén határmegvonás valamelyikének valószínűségét illetve hozzájárulhat a határ biztosabb megvonásához.

A 75. ábrán mutatjuk be egyébként a Makó-2 furás mintáiban a kalcit és a dolomit mennyiségének a mélységgel való változását valamint a minták oldhatatlan maradékának a mélység szerinti változását is. A kalcit-dolomit arány változásáról már az előbbiekben említést tettünk. Az oldhatatlan maradék meghatározásánál a karbonátos részt sosavas kezeléssel kioldottuk, az oldhatatlan maradékot leszűrtük, kimostuk majd tégelyben izzítottuk és mértük. Erthető módon a két görbe csaknem tükörképi mása egymásnak, karbonátos maximumnak az oldhatatlan maradék görbéjén minimum felel meg. Meghatároztuk az oldhatatlan maradékot minden mintából, mivel a francia kutatók szerint a minták szerves szén tartalma valamint az oldhatatlan maradék mennyisége közötti összefüggés vizsgálata az anyakőzet jelleg megítéléséhez szolgáltat hasznosítható adatokat.

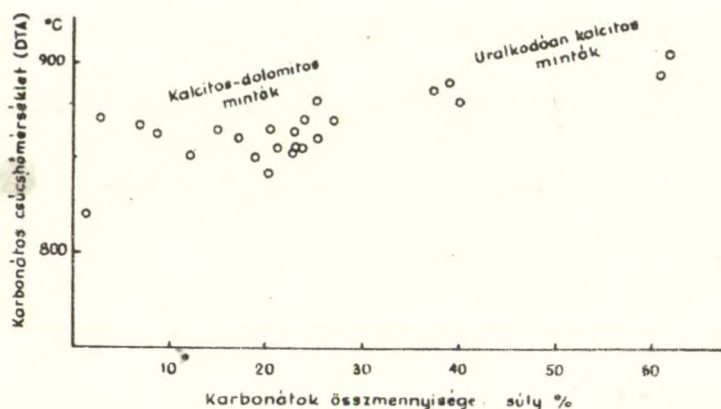
A Makó-2 furás karbonáttartalmáról még csupán annyit célszerű megjegyezni, hogy a 3872 m-nél /S-105/ jelentkező kis maximum nagy valószínűséggel valami fáciesváltozásra utal az also pannónon belül, mivel minden paraméter ebben a mintában kiugró értékeket ad.

A Makó-2 furás mintáinak karbonáttartalmával kapcsolatosan még csupán annyi megjegyzést, hogy ezekben a mintákban is a DTA görbe fő karbonátos endoterm



76. ábra. A kalcit, dolomit, oldhatatlan maradék és a TG görbén mért CO_2 % változása az Fe-K-1 furásban

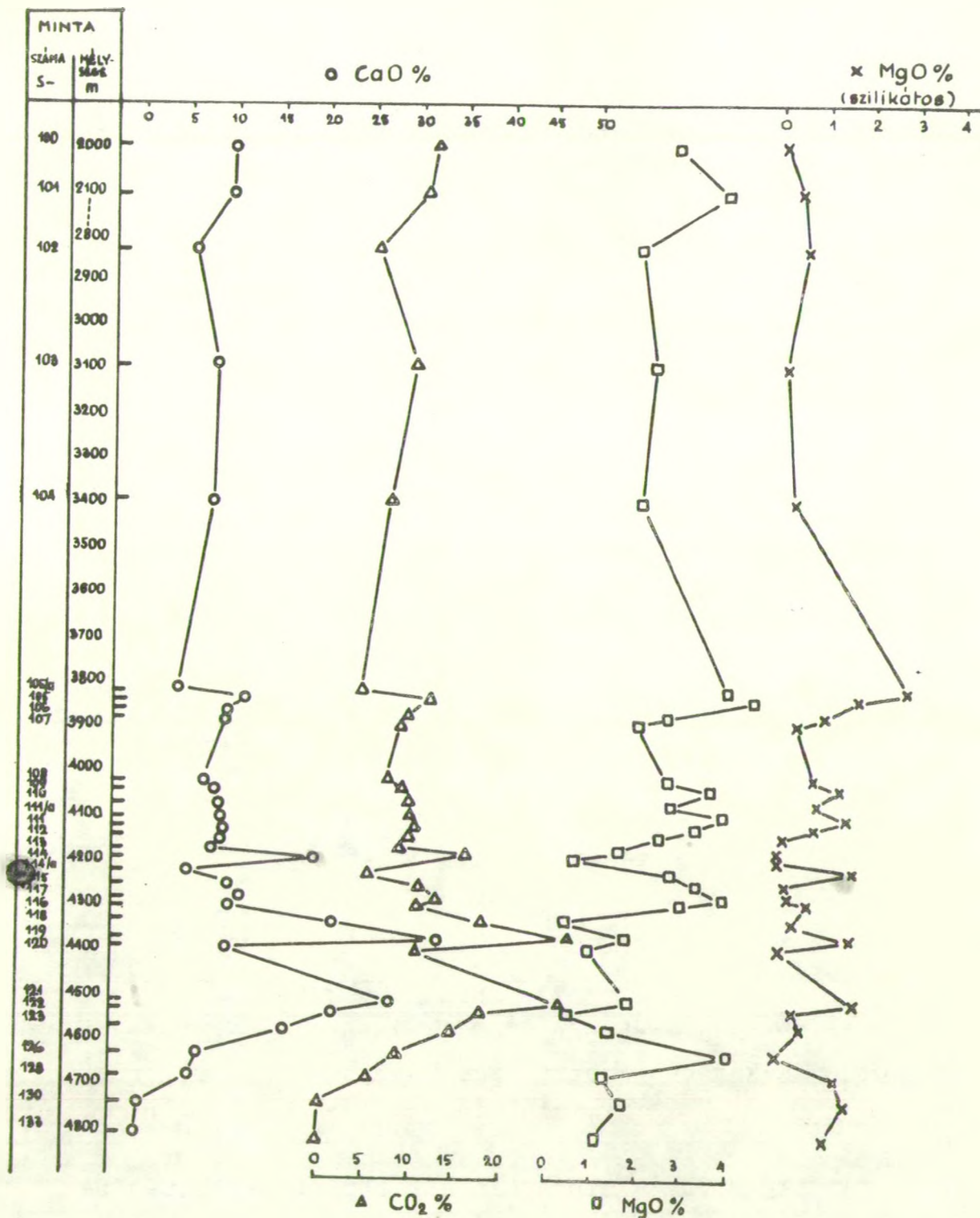
csucsának hőmérséklete és a karbonát mennyisége között ugyanaz az összefüggés adódott ki, amit eddigi vizsgálataink során is megállapíthattunk: a csucshőmérséklet növekszik a karbonátos fázis mennyiségével és csökken a szemcsemérettel és a nagyobb karbonáttartalmu és így magasabb csucshőmérsékletet adó minták karbonátos fázisa kalcitból áll vagy uralkodó benne a kalcit. Az összefüggést a 77. ábra szemlélteti.



77. ábra

Összefüggés a karbonátos DTA endoterm csucshőmérséklet és a karbonát mennyisége között a Makó-2 furás mintáiban

A Makó-2 furás mintáiban a karbonát mennyiségének a változását a mélység függvényében elsősorban a CaO tartalom változása határozza meg, amint az jól látható a 78. ábrán.



78. ábra. A CaO, CO₂, MgO és a szilikátos MgO % változása a Makó-2 furásban

Végezetül az is kitűnik, hogy az S-121 számú mintánál /4501 m/ észlelt maximum után a karbonáttartalom rohamosan csökken, s az utolsó két minta már gyakorlatilag karbonátmentes. Megjegyzendő, hogy a 4565 m-ből származó S-123 minta már konglomerátumnak bizonyult.

Ami a Ferencszállás K-1 furásból származó minták karbonáttartalmát illeti, a kalcit és a dolomit, valamint a karbonát összes mennyiségének a változását a mélység függvényében a 76. ábra szemlélteti. Amint az az ábrán látható, az 1456 m-től a 2060 m-ig terjedő zónában különösen kiugró karbonáttartalmu minta nem akadt, viszont ellentétben a Makó-2 furás mintáinál észleltekkal, az összes karbonáttartalmat jellemző görbe profilját a dolomit tartalom határozza meg, amelynek mennyisége az esetek többségében felülmúlja a kalcit mennyiségét. Megjegyzendő, hogy a Ferencszállás K-1 furásból származó minták a kapott tájékoztatás szerint felső pannón korúak, csupán az utolsó minta, az S-169 számú esik már az alsó pannónba, lévén a határ kb. 2008 m-nél. A 76. ábrán az 1. görbe a kalcit, a 2. görbe a dolomit, a 3. görbe a karbonát összes mennyiségének a változását mutatja be, míg a 4. görbe a termogravimetriás uton meghatározott CO_2 mennyiségének változását szemlélteti. Amint a Makó-2 furással kapcsolatban is említettük, ez az adat egymagában is jól jellemzi a mélység függvényében a karbonáttartalom viszonylagos mennyiségének változását. Az 5. görbe az oldhatatlan maradék mennyiségének változását ábrázolja. A görbe lefutása érthetően ellentétes az összes karbonát mennyiségének változásával.

A Ferencszállás területéről származó Fe-3 - Fe-13 furásokból származó magok vizsgálati adatait nem látszott jogosnak egyetlen elvi szelvénybe "összefésülni", mivel az egyes furásokból egyrészt viszonylag kevés mag állott rendelkezésre, mintsem hogy jogos lenne bármely paraméter mélységtől függő változására bármely képet kialakítani, másrészt az egyes furások közötti távolság is indokolatlanná teszi a különböző furások különböző mélységeiből származó vizsgálati adatok egy szelvényben történő egybevonását.

Azt azonban meg lehet állapítani, hogy a minták kalcit és dolomit tartalmát átlagolva, a kalcitra középértékként 8.37 %, míg a dolomit tartalom középértékeként 11.81 % adódik, amint az a 4. táblázatból is kivehető. Mindössze 4 minta az, amelyben a kalcit mennyisége nagyobb a dolomiténál, illetve egy mintában csak nagymennyiségű kalcit volt meghatározható s végül egy minta nem tartalmazott karbonátot. A Ferencszállás Fe-3 - Fe-13 furásokból származó minták abban tehát lényegében megegyeznek a Ferencszállás K-1 furás mintáival, hogy a karbonát-fázisban általánosságban a dolomit mennyisége felülmúlja a kalcitét, legfeljebb néhány mintánál található ettől eltérés, s ebben különbözik mindkét terület a Makó-2 furástól, minthogy az onnan származó minták kalcit tartalma középértékben 15.99 %, ha valamennyi mintát bevonjuk a számításba, azokat is, amelyek csak kalcitot tartalmaznak viszonylag nagy mennyiségben, de 12.22 % a kalcit tartalom középértéke, ha a csak kalcitot tartalmazó mintákat kihagyjuk a számításból. A minták dolomit tartalma középértékben pedig 7.24 %.

A kapott adatok szerint a Fe-3 - Fe-13 furások magmintái közül felső pannón korúnak vehetők a különböző kutszámu furásokból az 1950 m feletti szintekből származók /igy a saját jelzésünk szerint az S-140, S-141, S-142, S-143 és esetleg az S-144 is/, míg ez alatti mélységből származó minták már az alsó pannónba tartozóak.

2.2 A kémiai-geokémiai vizsgálatok egyéb adatainak értékelése

2.21 A kémiai elemzés adatai

A vizsgálatra kapott mintákból sorra meghatároztuk a fő komponensek közül a következőket: Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , CO_2 , oldhatatlan maradék; illetve a minták összes vastartalmának a vas/III/ és a vas/II/ közötti megoszlása alapján kiszámítottuk az oxidációs fokot, illetve számítottuk a $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, valamint a CaO/MgO viszonyt vagyis azokat az értékeket határoztuk meg illetve számítottuk ki, amelyek a későbbiekben elsősorban hasznosíthatók a kristályos aljzat illetve az üledékes takaró geokémiai fejlődéstörténetének felvázolásában. Ezek az adatok az említett célra azért a későbbiekben hasznosíthatók, mert remélhető, hogy a következő évek során az átfogó értékeléshez szükséges számu vizsgálati adat gyűlik össze, addig is ezek az adatok az egyes minták, illetve kedvező esetben egyes furások szelvényeinek jellemzésére alkalmasak, segítségükkel több összefüggés tárható fel.

6 . táblázat

A Makó-2 furás magmintáinak elemzési adatai /%/

Minta	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Oldhatatlan	Oxidációs fok
100	6,09	0,89	5,02	9,75	2,68	1,15	2,26	60,71	0,1381
101	5,19	0,78	3,68	9,67	3,83	1,40	2,25	64,25	0,1607
102	7,00	0,16	3,09	6,13	1,92	1,97	2,10	75,49	0,0444
103	6,80	0,51	4,54	8,01	2,21	1,55	2,72	66,25	0,0920
104	7,89	0,46	2,35	7,82	1,99	1,80	2,02	76,29	0,1506
105/a	14,90	1,14	5,00	4,14	3,91	1,25	3,84	71,22	0,1695
105	5,19	0,52	3,95	11,62	4,54	1,60	2,55	60,63	0,1071
106	8,28	0,39	4,32	9,86	2,55	1,40	2,65	65,68	0,0740
107	7,56	0,00	2,61	9,19	1,99	1,80	2,00	71,98	0,0000
108	7,89	0,18	2,52	7,43	2,60	1,80	2,05	75,61	0,0590
109	11,48	0,36	4,13	8,69	3,52	1,50	2,60	67,25	0,0741
110	12,89	0,70	5,22	8,78	2,67	0,71	2,77	62,72	0,1080
111/a	15,05	0,91	5,02	9,16	3,81	0,74	2,90	61,67	0,1402
111	13,40	0,90	4,94	9,86	3,20	0,65	2,70	61,00	0,1400
112	11,99	0,63	4,82	9,25	2,40	0,67	2,75	62,79	0,1065
113	10,39	0,93	4,80	8,32	1,51	0,99	2,41	65,40	0,1480
114	11,03	0,48	4,02	19,21	0,50	0,52	2,32	48,63	0,0968
114/a	13,29	1,35	5,86	5,61	2,67	1,08	3,35	67,15	0,1724
115	13,57	0,77	3,58	10,20	3,23	1,05	1,63	63,63	0,1616

6. táblázat folytatása

Minta	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Oldhatatlan	Oxidációs fok
117	10,67	1,04	3,27	11,79	3,81	0,98	1,80	60,29	0,2222
116	12,66	1,11	4,64	10,25	2,95	0,74	2,75	59,92	0,1781
118	10,47	0,65	4,05	21,72	0,42	0,62	2,45	46,32	0,1269
119	8,15	0,48	3,12	32,62	1,69	0,47	1,31	27,68	0,1215
120	10,36	0,69	4,70	10,28	0,98	0,90	2,76	60,15	0,1162
121	5,50	0,39	7,23	27,98	1,76	0,57	1,27	29,01	0,0455
122	11,43	0,40	4,45	21,64	0,48	0,81	3,10	45,80	0,0747
123	6,65	0,30	1,23	16,73	1,43	1,45	1,10	61,30	0,1818
126	8,68	0,79	1,77	6,90	4,05	1,55	1,70	71,85	0,2890
128	10,57	0,81	2,25	6,28	1,31	1,65	2,20	79,07	0,2458
130	13,40	1,56	3,62	0,70	1,64	1,76	2,85	81,66	0,2800
133	11,56	2,06	2,31	0,33	1,16	1,70	2,25	88,91	0,4448

7. táblázat

A Ferencszállás Fe-3 - Fe-13 furás magmintáinak elemzési adatai /%/

Minta	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Oldhatatlan	Oxidációs fok
140	12,40	1,11	4,21	6,78	3,55	1,49	2,75	67,14	0,1928
141	8,22	0,32	1,75	6,71	2,84	1,49	1,80	76,90	0,1408
142	12,35	1,44	2,94	9,25	3,43	1,06	2,32	62,57	0,3056
143	11,26	1,03	3,02	10,67	3,03	0,96	2,08	62,12	0,2364
144	13,06	0,69	3,58	10,08	3,42	0,74	2,32	62,88	0,1473
145	11,64	0,78	4,46	9,39	3,60	0,85	2,48	62,86	0,1363
146	11,54	0,84	3,23	11,57	3,66	0,85	2,10	61,12	0,1906
147	6,87	0,34	1,74	7,73	3,27	1,05	1,00	73,32	0,1479
148	5,83	0,11	1,59	15,93	2,82	1,12	0,93	62,29	0,0596
149	11,10	0,95	3,60	10,31	3,65	0,95	2,27	61,98	0,1932
150	8,79	0,43	2,81	12,95	3,18	1,21	1,54	61,29	0,1213
151	9,01	0,73	1,85	5,08	2,59	1,75	1,62	79,79	0,2628
152	8,05	0,47	1,76	6,42	3,53	1,35	0,94	75,82	0,1914
153	3,97	0,16	0,40	40,36	0,55	0,83	1,38	22,54	0,2631
154	14,82	1,83	4,71	5,08	3,73	1,20	2,95	66,66	0,0324
155	5,52	0,75	1,55	18,81	2,65	1,06	1,00	53,75	0,3032
156	9,12	0,77	0,67	0,35	0,36	1,40	3,25	95,32	0,5079
157	6,98	1,03	2,09	7,48	3,30	1,15	1,20	71,72	0,3088
158	13,34	1,63	3,74	7,96	2,70	0,85	2,70	64,99	0,2814
159	9,12	0,44	2,44	4,89	2,34	1,83	1,86	77,94	0,1414
160	14,22	1,04	4,85	5,36	4,79	1,26	3,65	65,69	0,1615

8. táblázat

A Ferencszállás K-1 furás magmintáinak elemzési adatai /%/

Minta	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Oldhatatlan	Oxidációs fok
161	14,26	0,87	4,25	3,50	2,75	0,82	2,80	70,35	0,1567
162	11,26	1,32	3,41	11,34	4,21	0,66	2,08	58,30	0,2590
163	10,75	0,80	3,38	12,07	4,01	0,86	2,02	56,47	0,1751
164	11,43	0,89	3,08	9,94	3,18	1,02	2,37	60,88	0,2070
165	9,70	0,80	2,58	8,91	3,63	1,06	1,92	71,50	0,2179
166	8,48	0,69	1,67	10,67	4,15	1,21	1,25	65,37	0,2704
167	11,15	1,08	2,72	9,05	3,66	1,07	2,20	65,52	0,2641
168	16,76	1,43	4,70	10,31	3,71	0,74	2,31	57,93	0,2158
169	11,00	1,14	2,82	8,88	4,39	1,00	2,20	64,69	0,2654

A főalkotókra vonatkozó adatokat az egyes területek mintáiban a növekvő mélység szerinti sorrendbe állítva a mintákat a 6., 7. és a 8. táblázat foglalja össze.

Az alkalmazott feltérési módszer

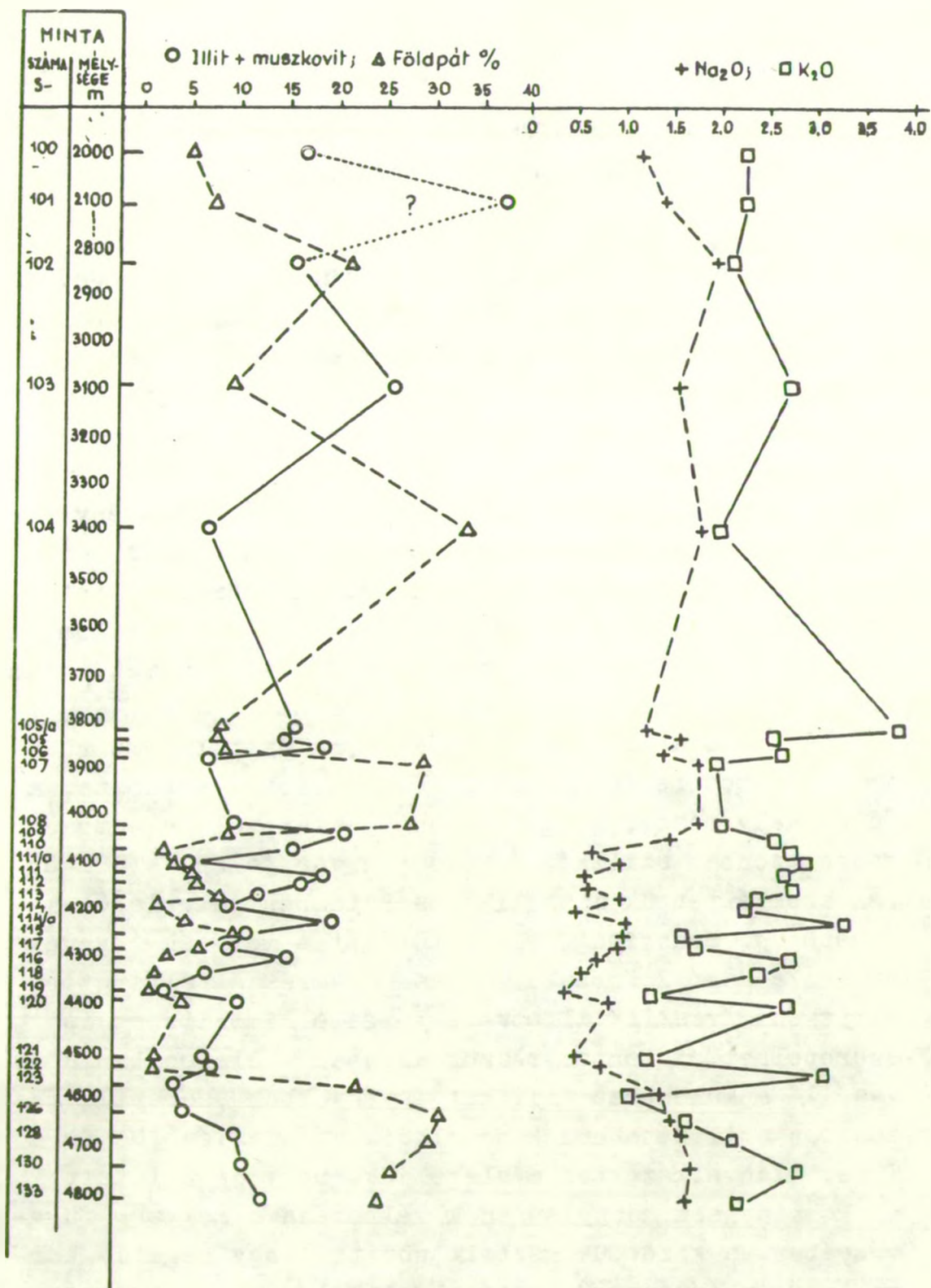
Miután meglehetősen nagyszámu elemzést kellett elvégeznünk, célszerű volt az ismert feltérési eljárást, a hidrogén-fluoridos feltérést meggyorsítani, hogy szorozatmunkánál minél több idő legyen megtakarítható.

A gyorsított hidrogén-fluoridos feltérési mód a következő: platinatégelybe bemértünk 1 g anyagot és a szervesanyag tartalom eltávolítására kiizzítjuk, majd lehűlés után a tégely tartalmát 10 cm Ø Pt-tálba viszszük át, a Pt-tégely belsejét egy-két alkalommal perklórsavval /1-2 ml/ a Pt-tálhoz mossuk. A gyors feltérás érdekében a minta legyen finomra őrölve. A Pt-tálba ezután 50 ml /műanyaghengerral kimérve/ hidrogén-fluoridot adunk, s 180- 200°C-on homokfürdőn a hidrogén-fluoridot elfüstölögtetjük. Ez kb. 1 - 1 1/2 órát vesz igénybe. Ha már sűrű perklórsavgőzök kezdenek eltávozni, a tálat a homokfürdőről levesszük, kissé hűlni hagyjuk és 20 ml hidrogénfluoridot adva hozzá ismét elfüstölögtetjük. A hidrogén-fluorid eltávozása után folytatjuk az elfüstölést míg a maradék szirupsűrűségű lesz vagy még éppen nedves. Levesszük a Pt-tálat a homokfürdőről kissé hűlni hagyjuk, 3 ml perklórsavat adunk hozzá és perklórsavgőzök erőteljes távozásáig ismét homokfürdőn tartjuk. A maradékot kihűlni hagyjuk, forró vízzel felvesszük, a Pt-tálat gondosan kimosva az oldatot felforraljuk, majd lehűlés után 500 ml-es tözsoldatot készítünk.

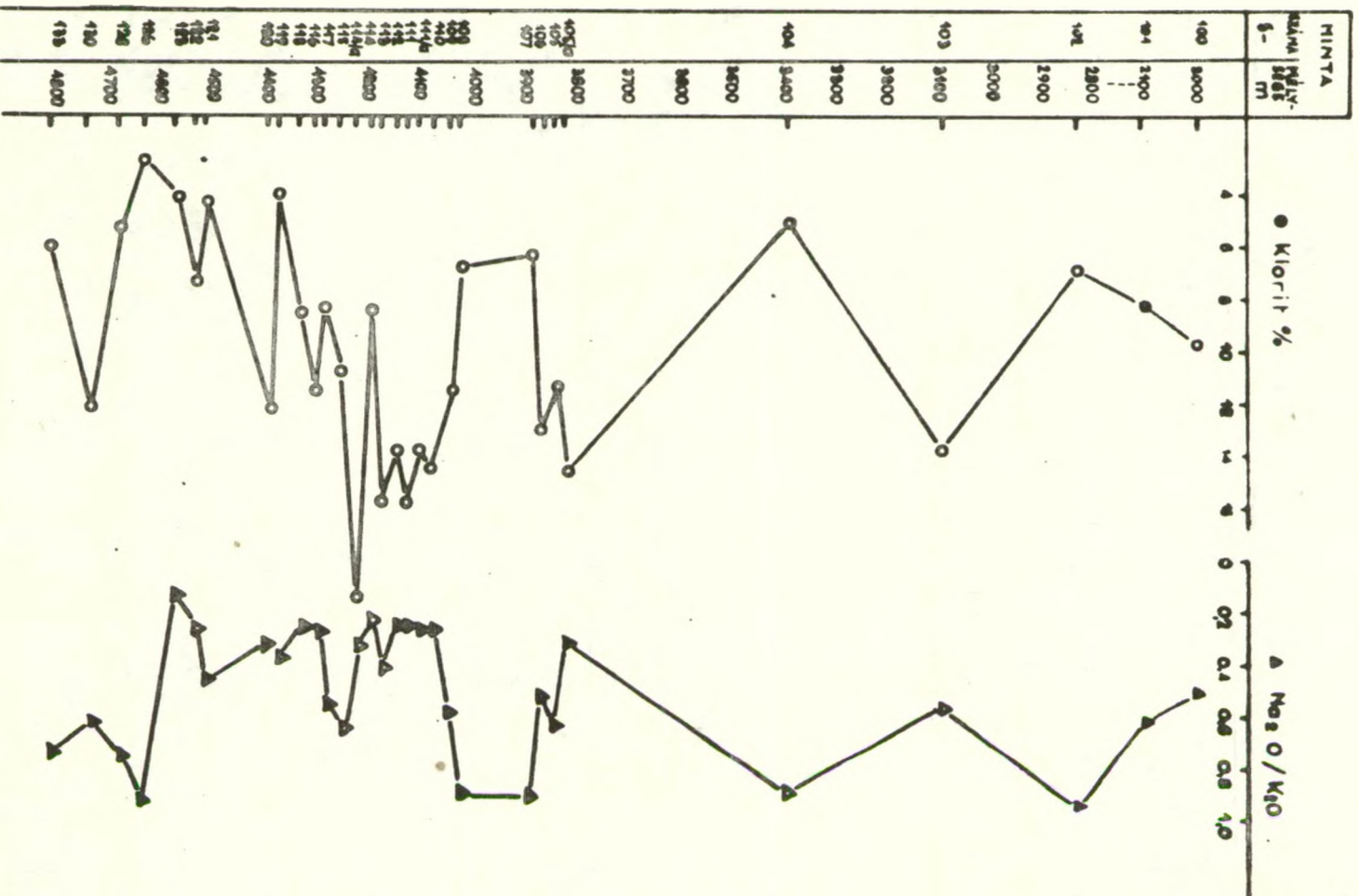
A CaO , MgO , FeO , Na_2O és K_2O tartalom
eloszlásának értelmezése

A Makó-2 furásban a mélység függvényében a CaO és a MgO tartalom változását a mélység függvényében a 78. ábra szemlélteti, ugyanezen az ábrán látható a feltehetően szilikátos kötésben lévő MgO tartalom változása is. A 79. ábra szemlélteti az illit+muszkovit, a földpát valamint a Na_2O és a K_2O tartalom változását, míg a 80 ábra a klorittartalom és a $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ arány alakulását szemlélteti. Ugyanezeket az adatokat tünteti fel a Ferencszállás K-1 furásból származó mintákban a 81. és a 82 ábra. Az FeO és az Fe_2O_3 tartalom változását, valamint az oxidációs fok változását ugyanezen furásokban a 83. és a 84. ábra mutatja be.

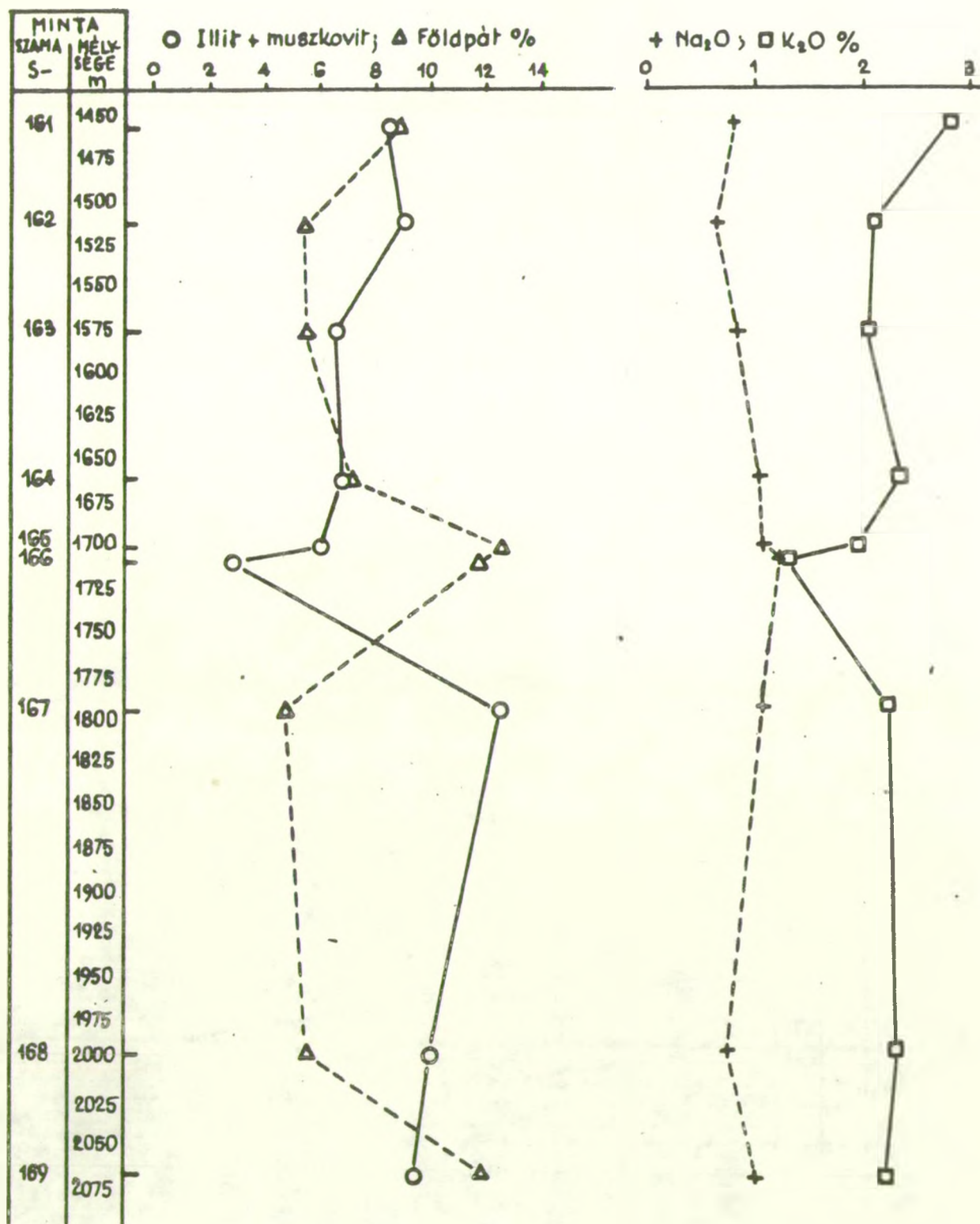
A Ca és a Mg jelentős részét, a Ca tulnyomó részét a karbonátos fázis, a kalcit és a dolomit hordozza, a Ca csekély része, a Mg-nak ennél valamivel jelentősebb része azonban szilikátos kötésben van jelen. A 78. ábrán szemléltettük a szilikátos kötésben jelenlévőnek vehető MgO mennyiségének változását a mélység függvényében a Makó-2 furásban. A vas egy része feltehetően piritként /vas/II/ illetve egy része limonitként is szerepelhet, jelentős részük azonban - elsősorban a vas/II/ a különböző szilikát ásványokban szerepel. Hasonlóan szilikátokhoz kapcsolódik a jelenlévő Na és a K is. A következőkben mérlegeljük, hogy az említett fő komponensek mennyiségének változása a mélység függvényében, a közöttük észlelt pozitív vagy negatív korreláció az ásványi összetétel alakulására mit mutat.



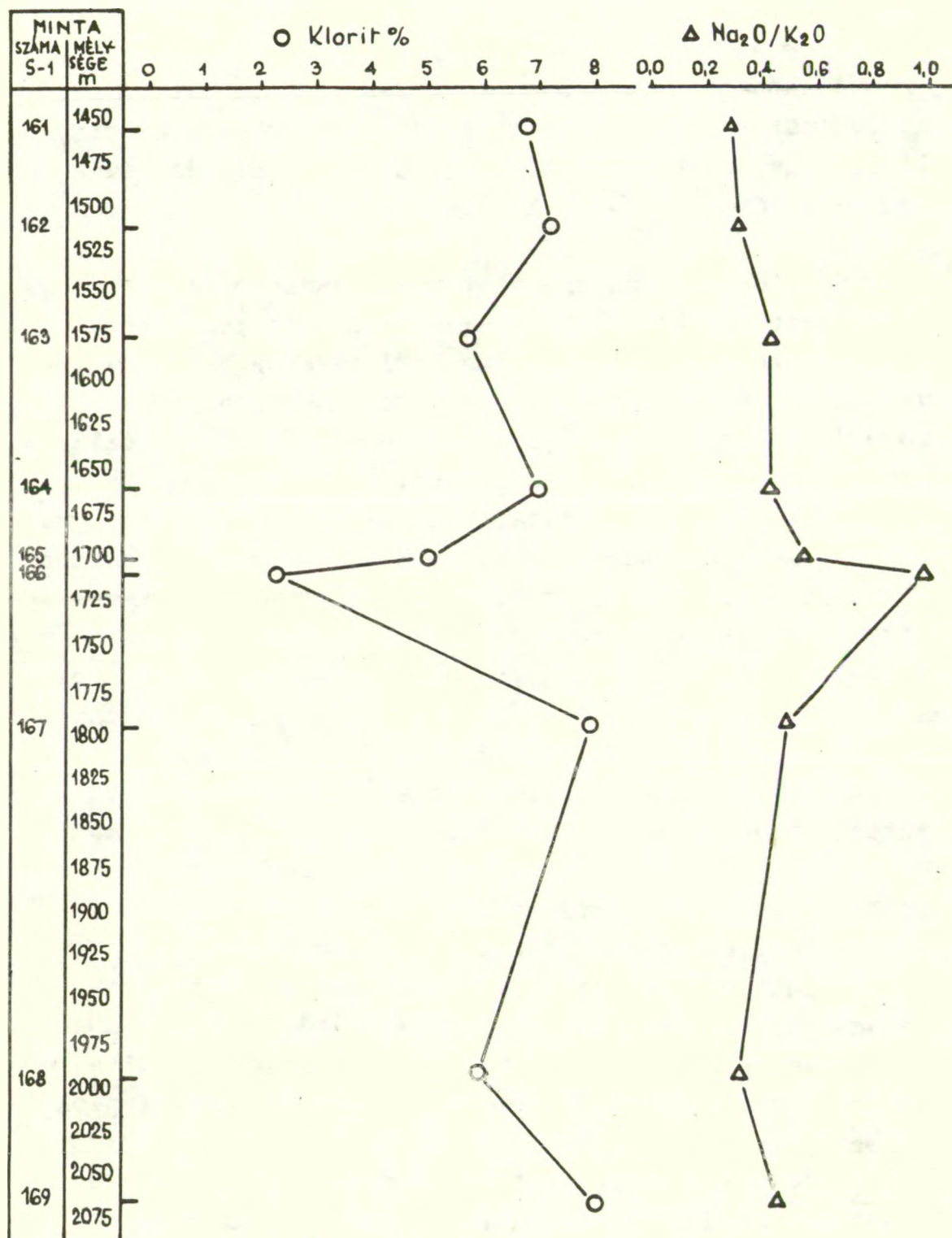
79. ábra. Az illit + muszkovit, a földpát és az Na₂O, K₂O % változása a Makó-2 furásban



80. ábra. A klorit mennyiségének és a $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ arányának a változása a Makó-2 furás mintáiban



81. ábra. Az illit + muszkovit, a földpát valamint a Na₂O és a K₂O mennyiségének a változása a Ferencszállás K-1 furás mintáiban



82. ábra. A klorit % és az Na₂O/K₂O arány változása a Ferencszállás K-1 furás mintáiban

A szóban forgó komponensek mennyiségi változásai, a közöttük észlelhető kapcsolatok elsősorban a klorit, illit, muszkovit, biotit, földpát mennyiségi és részben összetételbeli változásaival hozhatók összefüggésbe.

Az alsó pannón kora mintákra vonatkozó adatokat mérlegelve úgy tűnik, hogy mivel a klorit tartalom a FeO tartalom változásával igen jól összhangban van viszont ellentétes a szilikátos MgO mennyiségének változásával, így az alsó pannón kora mintákban a vaskloritok jelenléte valószínűsíthető.

Az illit-muszkovit tartalom változása igen jó egyezésben van a K_2O tartalommal, a K-tartalom zöme ezekhez az ásványokhoz kapcsolódik. Az S-101 mintában, ha helyesnek fogadjuk el a röntgenográfiai uton meghatározott illit+muszkovit mennyiségét, a K-hiány még akkor sem magyarázható, ha feltételezzük, hogy az illit van a muszkovittal szemben túlsúlyban, amit alátámasztani látszik az illithez kapcsolódó Fe^{3+} és Mg tartalomban mutatkozó emelkedés. A következő időkben végzendő munka során mindenként célszerű lesz megfelelő röntgenográfiai módszert adaptálni az illit és a muszkovit külön-külön történő mennyiségi meghatározására.

A földpát és a Na_2O tartalom változását mérlegelve Na-plagioklász jelenléte tételezhető fel. Az S-104-es és kisebb mértékben az S-107 számú mintában feltehetően Ca is belép a földpátba, itt tehát NaCa-plagioklással lehet számolni.

Az S-105/a számú mintában alacsony az illit-muszkovit tartalom és a földpáté is, viszont maximumot

mutat a K_2O és viszonylagosan dusul a Fe^{2+} , Fe^{3+} és a szilikátos kötésű Mg is. Ebből biotit jelenlétére lehet következtetni, helyesebben a klorit egyidejű maximuma következtében kloritosodott biotittal lehet számolni.

Az illit+muszkovit:földpát arány megfelel az /aleuritos/ agyagmárga:homokkő viszonyának, azaz a szemnagyságnak továbbá jó egyezést mutat a karbonáttartalommal is.

Mivel néhány kivételtől eltekintve a klorit együtt tart az illit + muszkovit csoporttal, így korrelál a K_2O tartalommal illetve ellentétesen viselkedik a földpát mennyiségi változásával így a Na_2O/K_2O hányados értékének változásával is.

A miocén kő mintákban ugyanezen paraméterek viszonyának mérlegelése alapján a következő megállapítások eszközölhetők.

A több-kevesebb aleuritot tartalmazó agyagmárga és mészmárga kloritja elsősorban Fe-klorit; a kloritpala-kavicsokat és közettöredéket tartalmazó durvaszemű homokkő és konglomerátum kloritja Mg-dus klorit. A klorit mennyisége a kőzetminőségtől függetlennek tűnik, de általában kisebb mint az alsó pannón kőzetekben volt.

Az illit+muszkovit mennyisége az alsó pannón kőzetekben észleltekhöz képest viszonylag alárendeltebb, ami a miocénbe tartozó képződmények meszesebb összetételéből, továbbá a durvább szemcsenagyságu törmelékes kőzetekben a kvarc mennyiségének megnövekedésével értelmezhető. Az illit+muszkovit ásványcsoporthoz rendelhető a K_2O tartalom jelentős része, de nem a teljes K_2O tartalom. Az illit feltehetően a márgás kőzetekhez kapcsolódik valamint a palás agyaghoz /133. számú minta/, míg

a muszkovit inkább a homokkőben és a konglomerátum osillámpala anyagu kavicsaiban dúsul.

A földpát a durvaszemű törmelékes kőzetekben kőzetalkotó mennyiségű, a márgás kifejlődésben minimális. Összetételét tekintve a miocén rétegsor felsőbb szintjében Na-, az alsóbb szakaszán NaCa-plagioklász, amelyhez egyre több K-pöldpát is járul.

Az S-126, S-128, S-130 és az S-133 számú minták viszonylagosan magas Fe^{2+} , Fe^{3+} szilikátos MgO és K_2O tartalma valamint az Na_2O töredéke a biotit kisebb mértékű dúsulásával magyarázható. Ennek egy része viszont metamorf eredetű.

Jelenlegi vizsgálati anyagunk miocén mintáiban a dolomit ritkának mondható, ellentétben a pannón dolomitos márgákkal. Ugy tűnik, hogy a vizsgált miocén mintákban a dolomit a homokkő kötőanyagként lép fel.

Az illit+muszkovit : földpát arány a felsőbb szinteken a márgás képződményekben párhuzamosan változik, az alsóbb szintek homokkővében és konglomerátumában ellentétes változást mutató, egymást kizáró tendenciájú. Az illit + muszkovittal egyező viselkedést tanúsít a klorit /az S-133 minta kivételével/. A szilikátos MgO , az Fe^{2+} és az alkáliák mennyiségi változásairól ill. a K_2O kettős szerepéről már az előzőkben említést tettünk.

A jövőbeni vizsgálatok során a részletesebb értékelés lehetőségének biztosítása érdekében ki kell térnünk a piritesedés intenzitásának mérésére is, a szulfid-kén meghatározásával, ami hozzásegítene az FeO tartalomnak a különböző fázisok közötti megoszlásának elbírálásában s törekednünk kell a földpátok mállásából származó szericit és az elsősorban metamorf muszkovit elkülönítésére.

Megállapítható, hogy a pannón képződmények kloritja elsősorban a biotit átalakulásából származtatható, míg a miocén koru homokkő és konglomerátum kloritja javarészen kloritpala eredetű, de természetesen számolni kell más ortoszilikátokból való átalakulás vagy biotitpalából történt átalakulás lehetőségével is, de ezek aránya számszerűen nem adható meg.

A Makó-2 furás anyagának karbonáttartalmával foglalkozva utaltunk arra, hogy az alsó pannón - miocén határ a karbonáttartalom és a szerves DTA effektus jellege alapján igen nagy valószínűséggel az S-116 és az S-118 minta között vonható meg, s hogy az S-119 minta teljes biztonsággal már miocén koru. A határ megvonásával kapcsolatban csupán arra utalunk, hogy az előzőekben tárgyalt komponensek mélység szerinti eloszlása, a komponensek illetve az egyes ásványfázisok közötti korrelációk mintha ugyanezen határnál változást, más jellegűt mutatnának, olyan korrelációk, amelyek eddig fennállottak, az S-116 - S-118 minta mélységében megszűnnek vagy éppen ellentétes jellegűt öltenek vagy legalább is elmosódottabbak lesznek. Így ez a tény is azt látszik alátámasztani, hogy az alsó pannón - miocén határ a Makó-2 furásban kb. 4300 m-nél vonható meg.

Az oxidációs fok változása

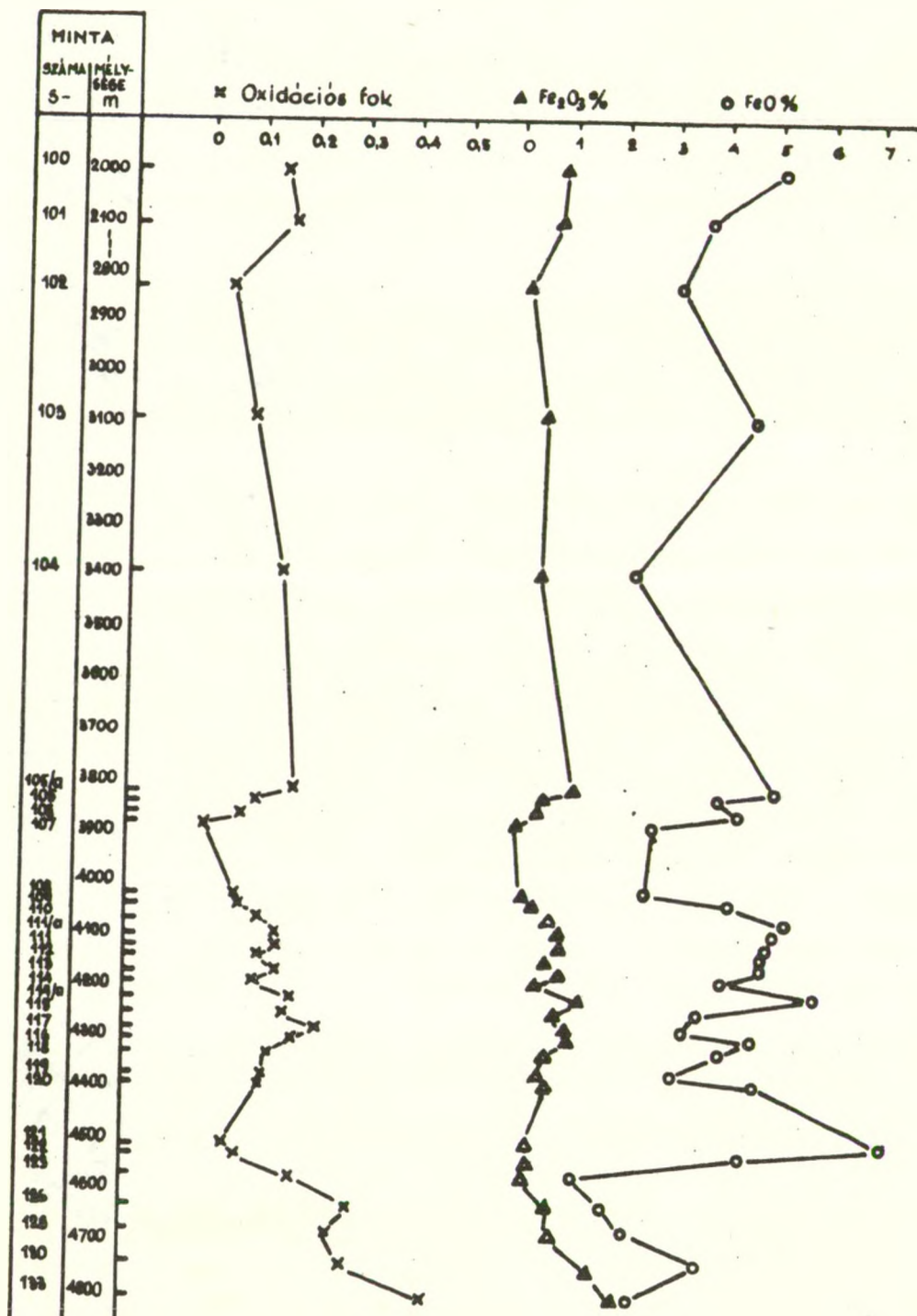
Minden mintából meghatároztuk az összes vastartalmat és külön bemérésből az FeO tartalmat, majd e két mérési adatból meghatároztuk a Fe^{3+} és Fe^{2+} tartalmat, az első Fe_2O_3 -ként, az utóbbit FeO -ként megadva. E két értékből pedig kiszámítottuk az oxidációs fokot, ami lényegében arra ad választ, hogy az összes vas-

tartalom milyen részben van oxidáltabb állapotban jelen, amit az oxidációs fok képlete is kifejez:

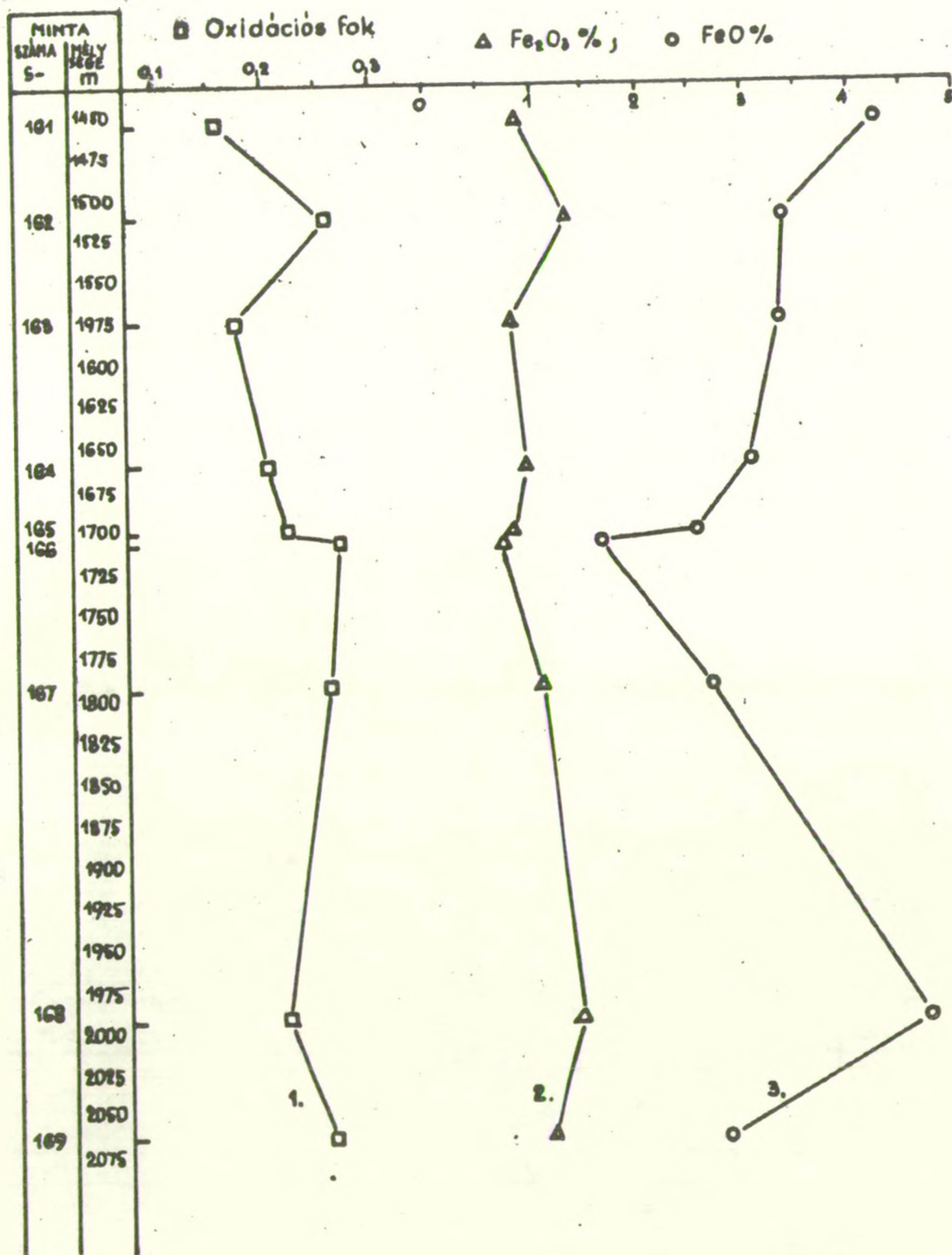
$$\text{Oxidációs fok} = \frac{2[\text{Fe}_2\text{O}_3]}{2[\text{Fe}_2\text{O}_3] + [\text{FeO}]},$$

ahol a képletek a megfelelő molhányadosokat jelentik /a súlyszázalékos érték osztva a megfelelő mólsúllyal/. Egyes szerzők az oxidációs arányt %-ban adják meg, ekkor értéke 0 - 100 között változik, míg a fenti egyenlet szerint számolva 0 - 1 között, vagyis ha a minta teljes vastartalma Fe^{3+} alakban van jelen, az oxidációs fok maximális /1 vagy 100/ illetve 0 az oxidációs fok, ha minden vas Fe^{2+} állapotban van jelen. A vas oxidációs állapotának az ismerete lényegében a magmás folyamatok illetve a metamorf folyamatok kapcsán lejátszódó oxidációs-redukciós folyamatokra vethetnek fényt, amennyiben a vas oxidációs állapotát kifejező oxidációs arány természetesen a vas-hordozó járulékos kőzetalkotókban kialakult $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ viszonyt tükrözi, amelyet viszont a kristályosodás, a differenciáció, a metamorfózis körülményei és tényezői határoznak meg, ahogyan azt cikkében F.C.W. DODGE /1972/ vagy H.P. EUGSTER /1972/ részletesen kifejti és egyben példát is ad az oxidációs arány értékelésére.

Bár az oxidációs arány elsősorban a magmás és a metamorf kőzetek kőzettani-genetikai értékelésénél hasznosítható és így lényeges paraméter a kristályos medencealjzat kőzettani értékelésében, de ugyanekkor hasznosítható az üledékes kőzetek kőzettani értékelésénél is, miután alkalmas az üledék oxidációs-redukciós viszonyainak jellemzésére, ami viszont már összefüggésbe hozható az üledék szerves anyagával, annak jellegével.



83. ábra. Az Fe₂O₃, FeO % és az oxidációs fok változása a Makó-2 furás mintáiban



84. ábra. Az Fe₂O₃, FeO % és az oxidációs fok változása a Ferencszállás K-1 furás mintáiban

A Makó-2 furás valamint a Ferencszállás K-1 furás mintáiban az oxidációs arányt összehasonlítva, kitűnik, hogy a Ferencszállás K-1 furás mintái, melyek zömmel felső pannón korúak, kevés kivétellel magasabb oxidációs fokot képviselnek, mint a Makó-2 furás alsó pannón mintái, amelyek között csupán az alsó pannón - miocén határon lévő minta oxidációs foka lépi túl a 0.2 oxidációs fokot, illetve már a konglomerátumba tartozó minták, amelyek oxidációs fokát a hozzákeveredett, inkább metamorf eredetű járulékos elegyrészek emelik.

Mint hogy az alacsony oxidációs fok redukáltabb állapotot jelent, érdemes lesz a jövőben - kellő számú és megfelelő adat birtokában - összefüggést keresni az adott szint oxidációs foka és az üledék tartalmazta oldható szerves anyag frakciók közötti megoszlása között is, amennyiben Dr. Borossné Dr. Szegedi Judit, az NKfV munkatársa által a Hód-1 furás magmintáin végzett vizsgálatai alapján kapott paraffin frakciók mennyisége elsősorban ott tűnt nagyobbnak, amely szintekben a FeO tartalom nagyobb volt, ami alacsony oxidációs aránynak felel meg.

Minden esetre célszerűnek tűnik, és ez a jövőben szándékunk is, minden vizsgálatra kerülő mintában meghatározni a szulfid-kén tartalmat is, hogy ebből a piritesedés mértékére is következtetni tudjunk, ebből az oxidációs fokkal együtt még tisztább képet lehet nyerni az oxidációs-redukációs viszonyokra, s a FeO tartalmat is szétválaszthatjuk két részre, a pirithez tartozó és a szilikátos frakcióhoz tartozó részre.

9. táblázat
A CaO/MgO arány a különböző területeken

Minta	Makó-2	Minta	Fe-3-13	Minta	Fe-K-1
S-100	3.638	S-140	1.910	S-161	1.273
S-101	2.524	S-141	2.363	S-162	2.694
S-102	3.193	S-142	2.697	S-163	3.010
S-103	3.625	S-143	3.522	S-164	3.126
S-104	3.930	S-144	2.947	S-165	2.455
S-105a	1.059	S-145	2.608	S-166	2.571
S-105	2.560	S-146	3.161	S-167	2.473
S-106	3.867	S-147	2.364	S-168	2.779
S-107	4.618	S-148	5.649	S-169	2.023
S-108	2.858	S-149	2.825		
S-109	2.469	S-150	4.072		
S-110	3.288	S-151	1.961		
S-111a	2.404	S-152	1.819		
S-111	3.081	S-153	73.382		
S-112	3.854	S-154	1.362		
S-113	5.510	S-155	7.098		
S-114	38.421	S-156	0.972		
S-114a	2.101	S-157	2.267		
S-115	3.158	S-158	2.948		
S-117	3.095	S-159	2.090		
S-116	3.475	S-160	1.119		
S-118	51.715				
S-119	19.302				
S-120	10.480				
S-121	15.898				
S-122	45.084				
S-123	11.700				
S-126	1.704				
S-128	0.794				
S-130	0.427				
S-133	0.285				

10. táblázat

A $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ arány a különböző területeken

Minta	Makó-2	Minta	Fe-3-13	Minta	Fe-K-1
S-100	0.508	S-140	0.542	S-161	0.293
S-101	0.622	S-141	0.828	S-162	0.317
S-102	0.938	S-142	0.457	S-163	0.426
S-103	0.570	S-143	0.462	S-164	0.430
S-104	0.891	S-144	0.319	S-165	0.552
S-105a	0.326	S-145	0.343	S-166	0.968
S-105	0.627	S-146	0.405	S-167	0.486
S-106	0.528	S-147	1.050	S-168	0.320
S-107	0.900	S-148	1.204	S-169	0.455
S-108	0.878	S-149	0.419		
S-109	0.577	S-150	0.786		
S-110	0.256	S-151	1.080		
S-111a	0.255	S-152	1.436		
S-111	0.241	S-153	0.601		
S-112	0.244	S-154	0.407		
S-113	0.411	S-155	1.060		
S-114	0.224	S-156	0.431		
S-114a	0.322	S-157	0.958		
S-115	0.644	S-158	0.315		
S-117	0.544	S-159	0.984		
S-116	0.269	S-160	0.345		
S-118	0.253				
S-119	0.359				
S-120	0.326				
S-121	0.449				
S-122	0.261				
S-123	0.132				
S-126	0.912				
S-128	0.750				
S-130	0.618				
S-133	0.756				

2.22 A nyomelemtartalom eloszlása a vizsgált területeken

A nyomelemek közül az alábbiak koncentrációját határoztuk meg a mintákban: B, V, Ni, Cu, Pb, Zn, Co, As, Cd, Cr, Zr, Sr, Ba. A mérési eredményeket területenként /Makó-2; Ferencszállás Fe-3 - Fe-13 és Ferencszállás K-1/ összefoglalva a 11., 12. és a 13. táblázat mutatja be.

Mint arra a bevezetőben is már utaltunk, annak érdekében, hogy a különböző kutatóhelyeken végzett nyomelemzési adatok összehasonlíthatók legyenek, a méréseket tanszékünk egyik munkatársa az OGIL laboratóriumában végezte el, az ott rendszeresen használt standard-mintákat alkalmazva összehasonlító anyagként.

A nyomelemvizsgálati eredmények értékelésénél elsősorban két kérdés megválaszolása lehet érdekes. Egyrészt célszerű megvizsgálni egy-egy furás szelvényében az egyes nyomelemek eloszlását, a mélység függvényében mutatkozó koncentráció-változást, amikor is a megszerkesztett koncentráció görbe lefutásának összevetése fő alkotók vagy ásvány-fázisok ugyancsak a mélység függvényében megszerkesztett koncentráció görbéivel máris átvezet a másik megválaszolandó kérdéshez, annak megállapításához, hogy milyen összefüggések állanak fenn, milyen korreláció állapítható meg már kvalitatív is - korreláció-számítások nélkül is - részben az egyes nyomelemek között, másrészt az egyes nyomelemek és különböző fő alkotók illetve ásványok között.

11. táblázat

A Makó-2 furás magmintáinak nyomelemtartalma /ppm/

Minta	B	V	Ni	Cr	Cu	Pb	Zn	Co	As	Sr	Ba	Zr	Cd
100	70	68	53	72	56	<5	-	13	-	265	350	70	-
101	69	64	48	71	56	33	-	9	-	225	250	67	-
102	41	48	40	47	32	31	-	12	-	260	220	46	-
103	58	60	48	58	72	45	-	11	-	260	440	91	-
104	28	16	31	31	14	<5	-	<5	-	385	330	107	-
105/a	60	123	57	87	80	68	144	8	72	220	540	70	<3
105	48	51	52	53	83	33	-	14	-	380	430	118	-
106	58	54	45	50	59	<5	-	10	-	390	480	76	-
107	28	23	33	29	11	<5	-	7	-	525	330	60	-
108	28	25	33	32	14	<5	-	7	-	375	340	104	-
109	36	54	38	42	65	<5	-	11	-	360	520	125	-
110	67	100	62	76	110	63	<60	8	45	220	480	50	<3
111/a	69	67	59	80	104	<5	255	6	62	220	295	65	<3
111	70	104	65	75	116	<5	<60	7	38	260	640	60	<3
112	69	56	64	85	112	<5	<60	9	<10	240	388	60	<3
113	67	82	63	65	82	49	<60	5	39	210	275	52	<3
114	63	57	56	76	117	<5	<60	7	<10	370	358	57	<3
114/a	63	101	70	94	162	<5	224	8	48	160	305	52	<3
115	44	66	42	42	48	<5	<60	5	45	300	500	59	<3
117	50	47	48	50	52	<5	<60	5	12	400	270	87	<3

11 . táblázat folytatása

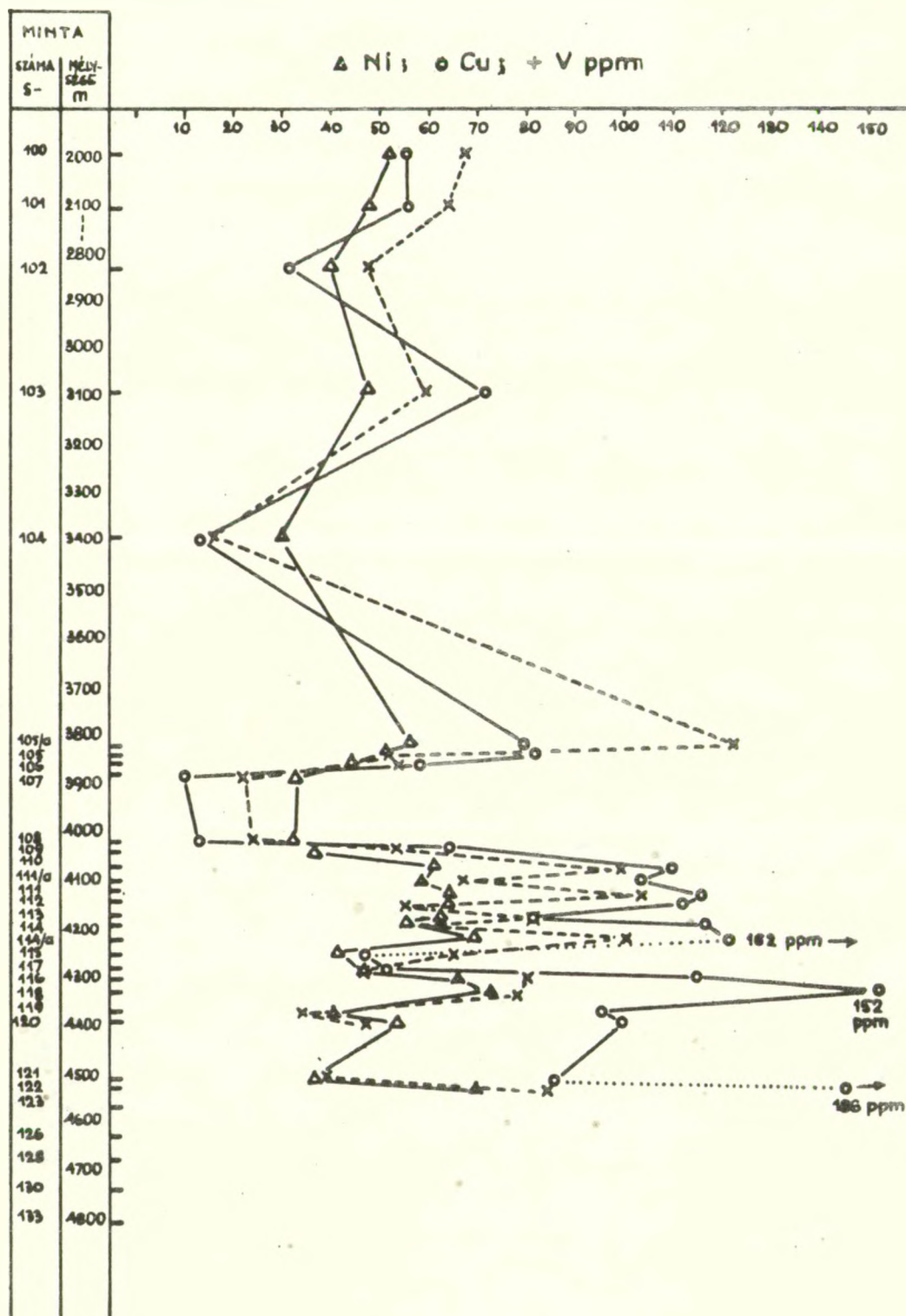
Minta	B	V	Ni	Cr	Cu	Pb	Zn	Co	As	Sr	Ba	Zr	Gd
116	75	81	67	78	115	<5	262	7	30	260	258	58	<3
118	51	79	73	71	152	<5	<60	7	38	340	358	46	<3
119	31	35	41	39	96	<5	<60	6	43	420	630	48	<3
120	71	48	54	63	100	<5	112	5	28	300	412	85	<3
121	30	40	38	32	86	<5	<60	5	<10	420	232	43	<3
122	50	85	70	66	186	<5	<60	<5	<10	440	378	38	15

A Referencszállás Fe-3 - Fe-13 kutszámu furások magmintáinak nyomelemtartalma /ppm/

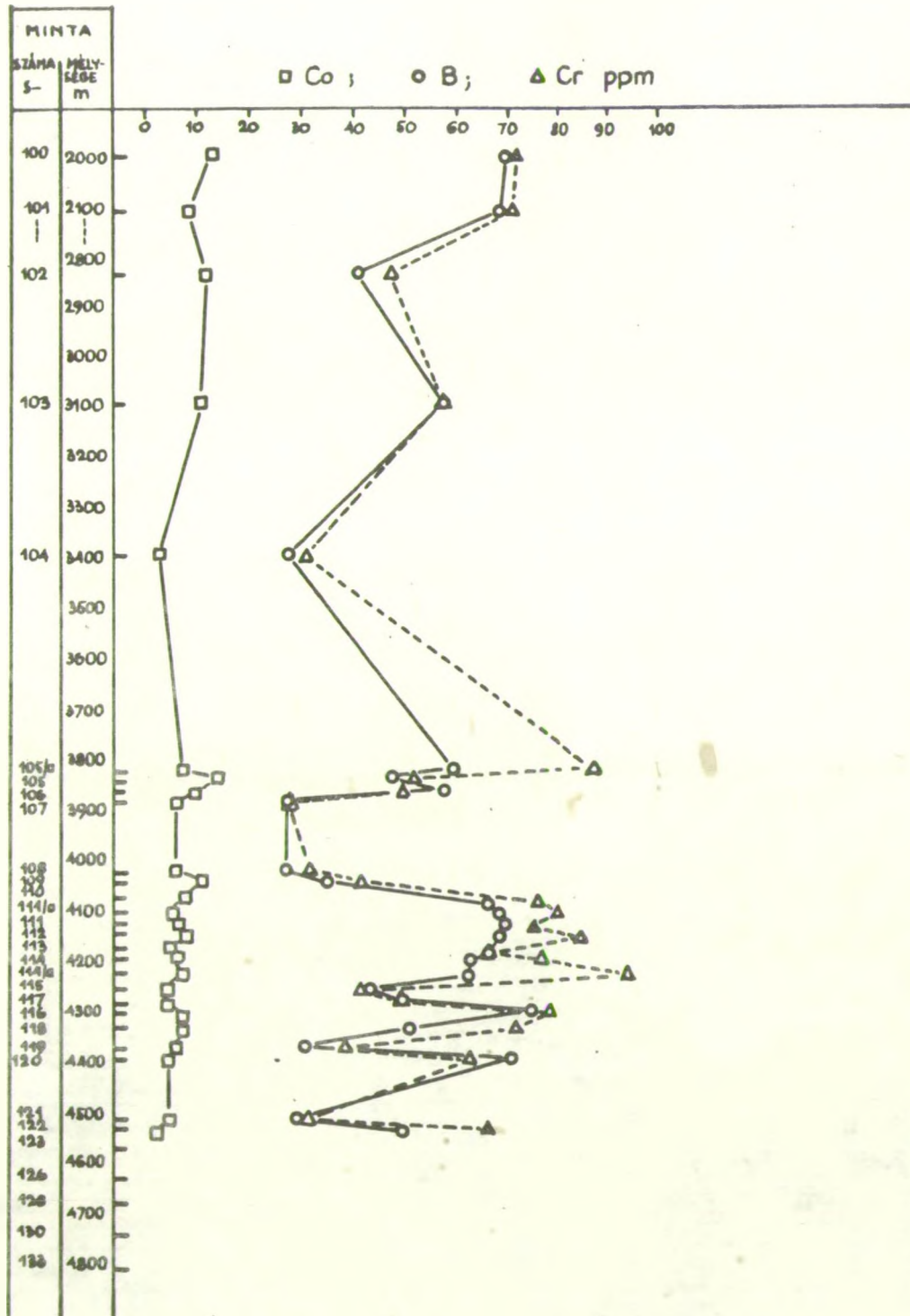
Minta	B	V	Ni	Cr	Cu	Pb	Zn	Co	As	Sr	Ba	Zr	Cd
140	65	38	52	61	97	40	212	10	24	218	270	117	<3
141	19	10	23	31	11	<5	113	<5	87	245	385	99	<3
142	59	64	52	81	76	<5	83	13	62	248	467	162	<3
143	63	59	59	63	75	<5	<60	14	42	290	500	164	19
144	84	83	65	73	73	41	98	14	40	295	382	152	<3
145	69	56	53	79	89	56	<60	16	83	295	500	124	<3
146	62	59	52	66	62	<5	<60	13	17	283	367	125	6
147	26	19	30	29	13	<5	<60	8	51	244	380	120	<3
148	16	<10	20	19	7	<5	<60	<5	79	320	830	131	<3
149	53	29	45	45	66	24	<60	12	27	230	430	117	<3
150	36	<10	36	29	49	<5	<60	11	10	340	590	95	<3
151	23	<10	30	30	14	<10	<60	7	65	242	770	136	<3
152	27	<10	26	22	14	<10	<60	<5	54	250	660	103	<3
153	22	<10	28	30	14	11	65	<5	50	195	550	112	<3
154	66	103	72	98	148	60	<60	14	33	220	450	131	<3
155	19	<10	19	22	9	<5	<60	7	25	550	665	74	<3
156	28	<10	10	12	9	17	<60	6	49	186	243	73	<3
157	23	<10	30	30	16	<5	<60	8	52	250	675	108	<3
158	61	94	68	101	146	51	<60	17	25	328	460	140	13
159	29	<10	31	32	22	<5	<60	8	38	198	720	87	<3
160	64	94	56	69	100	51	153	12	23	164	330	87	<3

A Ferencszállás K-1 furás magmintáinak nyomelemtartalma /ppm/

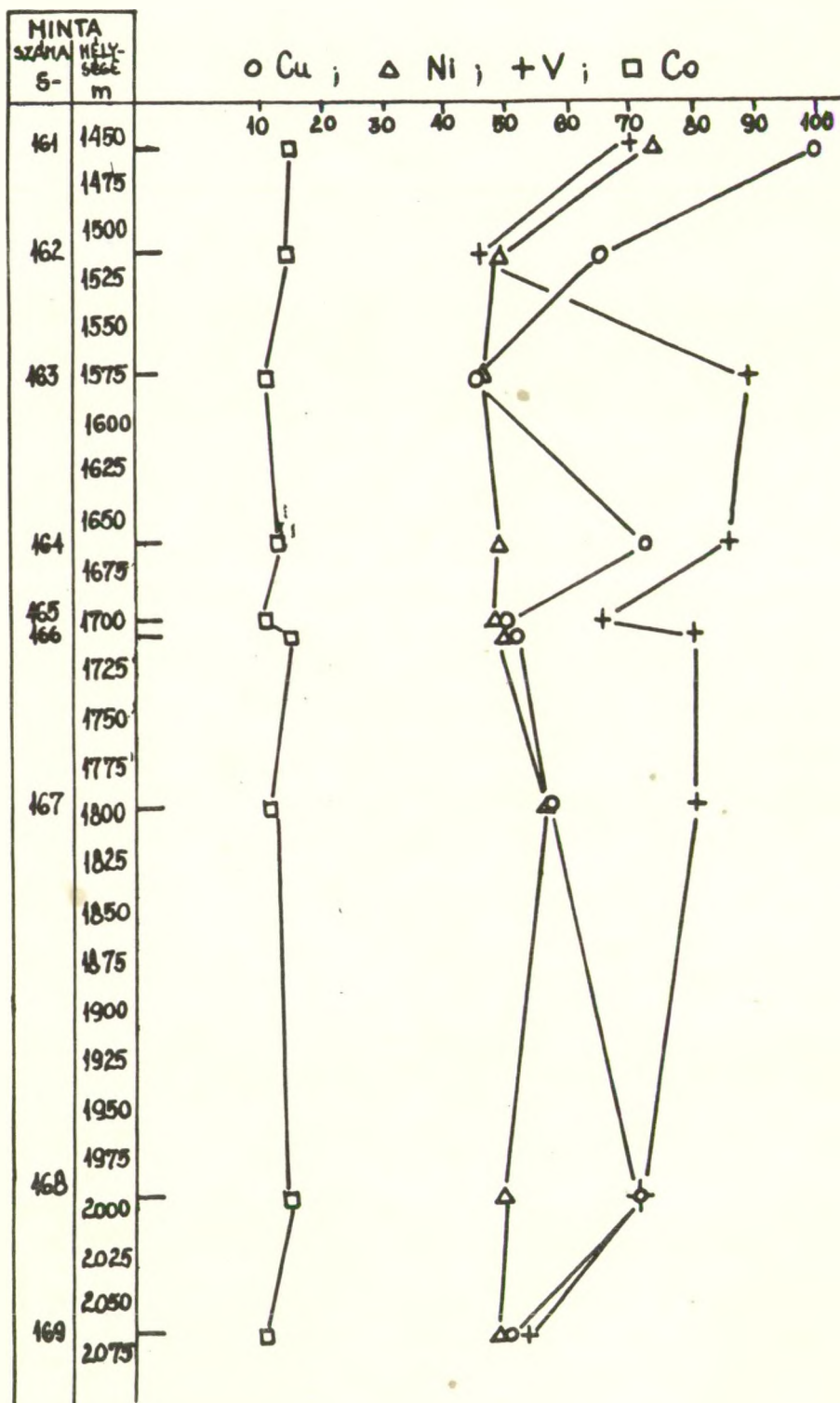
Minta	B	V	Ni	Cr	Cu	Pb	Zn	Co	As	Sr	Ba	Zr	Cd
161	94	70	74	82	100	48	173	14	51	142	290	62	<3
162	66	46	49	63	65	<5	<60	14	34	270	330	89	<3
163	67	89	46	53	45	<5	<60	11	91	358	480	107	12
164	63	86	48	63	72	<5	<60	13	97	315	480	83	<3
165	55	65	48	51	50	<5	<60	11	62	270	280	101	<3
166	68	80	49	56	52	<5	<60	15	57	348	420	75	<3
167	66	80	56	56	57	<5	<60	12	88	275	320	89	<3
168	64	71	49	64	71	<5	<60	15	41	342	520	77	<3
169	57	53	48	46	50	25	<60	11	82	260	340	99	19



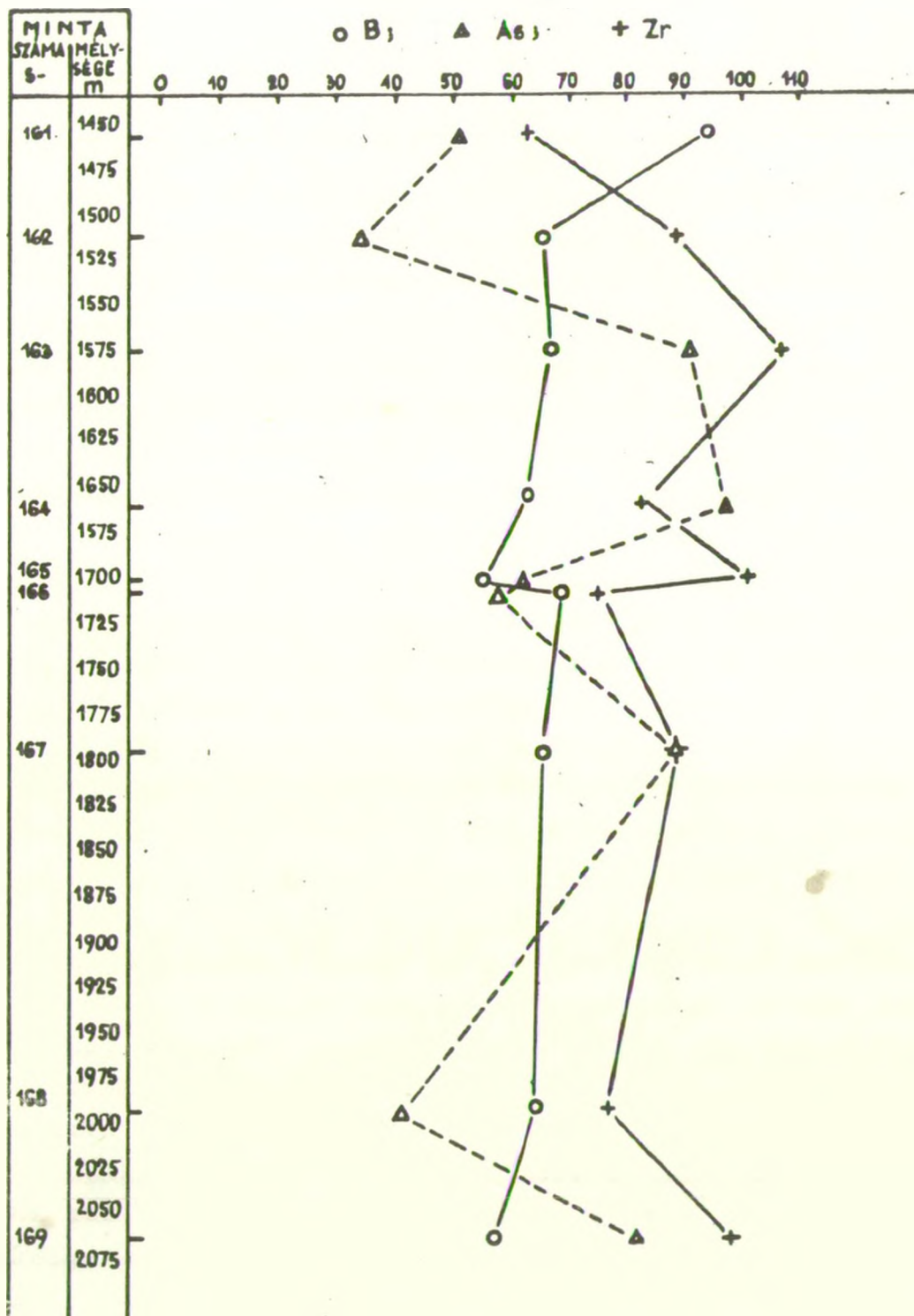
85. ábra. A Cu, Ni, V /ppm/ mennyiségének változása a Makó-2 furás mintáiban



86. ábra. A B, Cr, Co /ppm/ mennyiségének változása a Makó-2 furás mintáiban



87. ábra. A Cu, Ni, V, Co /ppm/ mennyiségének változása a Ferencszállás K-1 furás mintáiban



88. ábra. A B, As, Zr /ppm/ mennyiségének változása a Ferencszállás K-1 furás mintáiban

A 85. és a 86. ábrát szemlélve, amelyeken a Makó-2 furás mintáiban a Cu, Ni, V illetve a B, Co, Cr ppm-ben megadott koncentrációjának a változását mutatjuk be a mélység függvényében, ne legyen meglepetés - s más hasonló görbén sem - hogy történetesen az alsó pannónba eső szintekben a koncentrációgörbe viszonylag "laposabb", kiegyenlítettebb, szemben a kb. 4000 m-től kezdődő erősen fűrészfogas görbeszakasszal. Még fokozottabban érvényes ez a Ferencszállás K-1 furás mintái nyomelemtartalmának a mélységgel való változását bemutató 87. és 88. ábrára. Sűrűbb mintavételnél sűrűbben fogazott görbe várható, s ha az egyes minták között nagyobb hézagok vannak, a véletlennek is nagyobb szerepe jut. Ha éppen véletlenül pont az alacsonyabb koncentrációjú minták kerülnek mérésre, más lehet a görbe lefutása, mintha a véletlen folytán éppen a viszonylag nagyobb koncentrációjú minták kerültek volna vizsgálatra, főleg ha ráadásul még 1000 m-re csupán 4 minta esik, mint pl. a Makó-2 furásban, melyben az S-102 minta 2825 m-ből való, s az S-105/a jelű minta 3870 m-ből, így 1050 m-re 4 minta jut. Az S-105/a-tól az S-107 számú mintáig az átfogás viszont már csak 5.5 m s erre is 4 minta esik, mint a felette lévő 1000 m-re. Mindezt csupán azért tartottuk szükségesnek megjegyezni, hogy a hasonló jellegű görbéket a megfelelő mértéktartással szemléljük a következtetésekben és főleg az általánosításokban, hiszen mint az előbb említettük, kevés mintánál nagy a véletlen szerepe s nem érvényesülhet a nagy számok törvényéből fakadó kiegyenlítődés, tehát fel kell ismerni a határt, ameddig jogos valami össze-

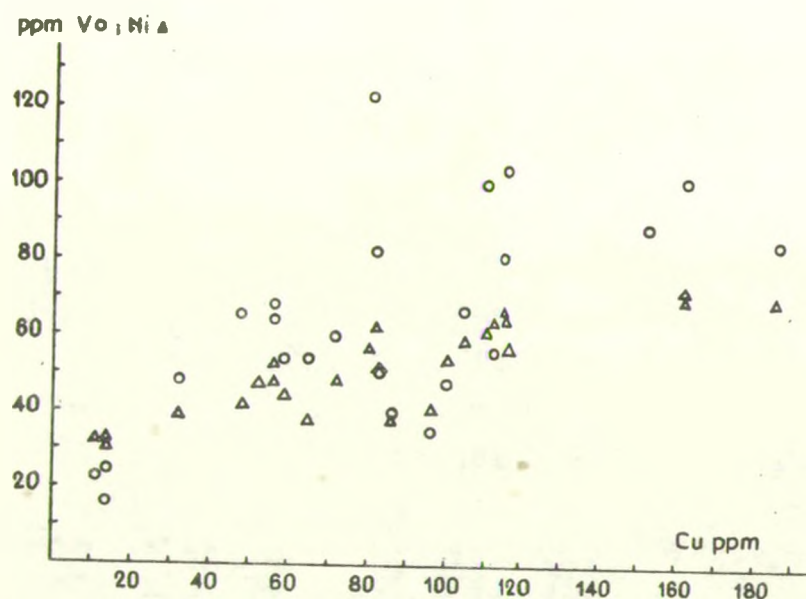
függés megállapítása, amely határon túl azonban a megállapítás inkább már ráolvasás jellegét ölti.

Ezek előrebecsátása után érthető, ha nem merjük azt megállapítani, hogy a Makó-2 furásban az alsó pannón felső részében mennyire tehető az egyes nyomelemek átlagos koncentrációja, annál is inkább nem, hiszen ennek megállapításához külön-külön is kellő számú mérési adattal kellene rendelkezünk az alsó pannónon belől a különböző képződmények, homokkövek, mészmárgák, agyagmárgák stb. nyomelemtartalmára vonatkozóan is.

Ettől függetlenül azonban néhány tény mégis leszögezhető. Így megállapítható, hogy a Cu, V, Ni tartalom nagy vonalakban a 2000 m-től emelkedő tendenciát mutat s nagyjából ugyanez észlelhető a Cr és B esetében is, az S-114/a mintánál /4162 m/ mutatkozik maximum a Cu és a Cr tartalomban, majd ettől a szinttől több kisebb-nagyobb maximumon keresztül általános tendenciájában koncentráció csökkenés mutatkozik, kivételt képez a Cr és a V, amelyben az első nagy maximum /a V maximuma a mélyebb szinteken észleltet túlhaladja/ az S-105/a mintában /3870 m/ jelentkezik. Megállapítható az is, hogy az említett elemek koncentráció-görbéi igen jó párhuzamosságot mutatnak, főleg ami a minimumok és a maximumok egybeesését illeti, bár itt is utalnunk kell arra a már említett észrevételre, hogy a feltételezett alsó pannón - miocén határvonal környékén mint ha az addigi összefüggések szorosságában, jellegében csekély változás volna a nyomelemtartalom vonatkozásában is észlelhető, ami azután a miocénben újra helyreáll, csak az egyes nyomelemekkoncentrációk között már lényegesen nagyobb különbségek adódnak, mint amilyenek az

alsó pannónban adódtak. Különösen jól látható ez a Cu - Ni - V vonatkozásában: míg az első pannónban a Cu és a V koncentrációban nem voltak túl jelentős különbségek, a miocén mintákban a Cu válik dominánssá és a Ni ingadozással ugyan, de a viszonylag legalacsonyabb koncentrációban van jelen, a V pedig közti helyet foglal el. Célszerűnek tűnnék, ha mód van rá, a továbbiakban közelebbről megvizsgálni néhány mintát az S-107 /3875 m/ és az S-108 /4013 m/ közötti zónából, illetve a Makó-2 furás alsó pannónjában megsűríteni a mintákat a 2825 m és 3870 m között, hogy a kellő számú adat birtokában inkább általánosítható megállapításokat eszközölhessünk. A 3875 és 4013 m közötti minták további vizsgálatával eldönthető lenne, hogy az S-105/a mintánál /3870 m/ a Cr, a V, Cu koncentrációban /különösen a V-nál kifejezetten/ észlelt kiugrás /amit egyébként több más főalkotó esetében is észlelni lehetett, mint pl. a K_2O , klorit stb./ csupán a szóban forgó néhány m-es átfogású részre igaz-e, és így a 3875 és a 4013 m közötti, a legkülönbözőbb paramétereknél egységesen észlelt visszaesés is igaz, s nemcsak a közti szintekből való mintavétel hiányában adódott ki. Ha ugyanis az említett közti szakaszból származó minták vizsgálata változatlanul hagyja a jelenlegi képet /jelentős visszaesés a Cu, Ni, V, B, Cr koncentrációjában, a kloroform-bituman mennyiségében, a szerves C mennyiségében, a K_2O tartalomban, az illit és a muszkovit valamint a klorit mennyiségében, viszont emelkedés mutatkozik a földpát és a Na_2O mennyiségében/ úgy szükségeszerűen éles közetminőség-, fáciesváltozásra kell következtetnünk.

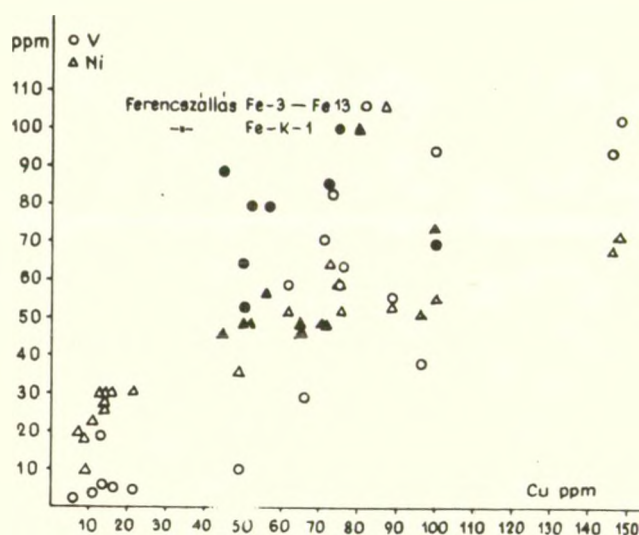
Az előzőkben bemutattuk néhány nyomelemre a koncentráció változását a mélység függvényében a Makó-2 furás magmintáiban. Kitűnt, hogy néhány nyomelem koncentráció görbéjének lefutása meglehetősen hasonló. Ennek az összefüggésnek a mértékét szemlélteti a 89. ábra is, amely a ppm-ben kifejezett V és Ni tartalom korrelációját mutatja be az ugyancsak ppm-ben kifejezett Cu tartalommal.



89. ábra

A V és a Ni tartalom /ppm/ korrelációja a Cu tartalommal /ppm/ a Makó-2 furás mintáiban /S-100 - S-122/

Ugyanezt az összefüggést mutatja be a Ferencszállás Fe-3 - Fe-13 valamint a Ferencszállás K-1 terület mintáiból a 90. ábra.

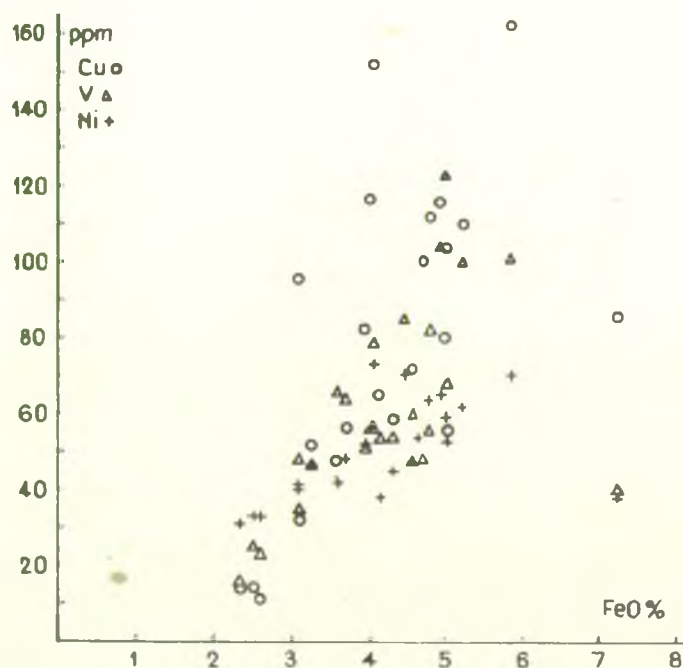


90. ábra

A V és a Ni tartalom /ppm/ korrelációja a Cu tartalommal /ppm/ a Ferencszállás területéről származó magmintákban

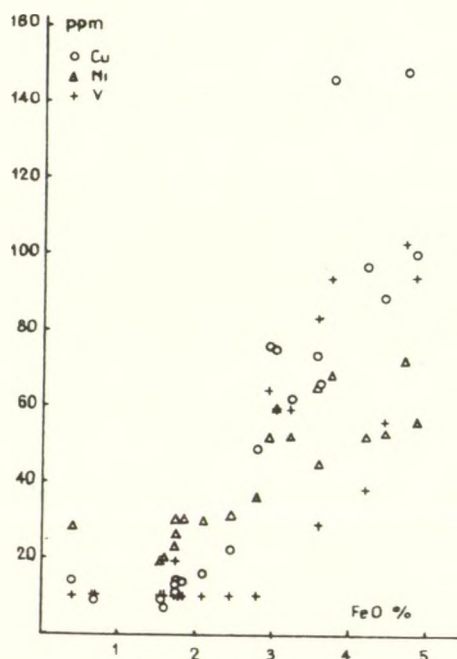
Amint a két ábráról is kitűnik, a Ni és a Cu tartalom valamint a V tartalom között pozitív korreláció áll fenn, csak hogy a Cu-Ni kapcsolata szorosabb, jobb, mint V és a Cu kapcsolata, bár lazább pozitív korreláció ez esetben is fennáll. A Ferencszállás K-1 furás mintáiban a V szórása talán még nagyobb és korrelációja a Cu-mal még lazább, mint a Makó-2 furás mintáiban.

A Cu, Ni, V eloszlását vizsgálva megnéztük, hogy a fő alkotók közül melyik komponenssel hozhatók korrelációba. A 91. ábra a Makó-2 furás mintáiban meghatározott Cu, V, Ni tartalom és a FeO tartalom összefüggését mutatja.



91. ábra

A ppm-ben megadott Cu, Ni és V tartalom összefüggése a sulyszázalékban meghatározott FeO tartalommal a Makó-2 furás magmintáiban



92. ábra

A ppm-ben meghatározott Cu, V, és Ni tartalom összefüggése a sulyszázalékban megadott FeO tartalommal a Ferencszállás Fe-3 - Fe-13 furások magmintáiban

A két ábrát összevetve úgy tűnik, mintha - a tagadhatatlanul fennálló pozitív korreláció mellett - a Ni és a V tartalom összefüggése az FeO tartalommal a Makó-2 furás mintáiban, különösen 4 - 4.5 % FeO tartalomig szorosabb lenne, mint a Cu tartalomnak az összefüggése az FeO-val, bár az előbb említett FeO tartalomig a Cu korreláció a Ni és a V korrelációjához hasonló. 4.5 - 5 % körüli FeO tartalomnál már azonban a V és a Cu tartalom változása mintha független lenne az FeO tartalomtól.

A Ferencszállás Fe-3 - Fe-13 furások magmintáin végzett nyomelemzési adatokat a V, Ni, Cu esetében a FeO tartalom függvényében ábrázolva, ugyancsak megállapítható nagyban és egészben a pozitív korreláció ténye, de az lazábbnak tűnik, mint a Makó-2 furás mintáinál. A viszonylag legszorosabbnak tűnik itt is a Ni kapcsolata az FeO tartalommal, s leglazábbnak a Cu-é. A Ferencszállás K-1 furásból származó 9 minta Cu, V, Ni tartalmának külön ábrázolása véleményünk szerint nem indokolt, mert kevés az adat, hogy legalább a tendenciát biztosan fel lehessen ismerni. A 9 mintából származó adatokat, a Cu, Ni, V koncentrációját az FeO % függvényében felmérve, alig mutatkozik valami összefüggés, amit azonban nagyobb mintaszám esetleg javítana, de az is lehet, hogy hasonlóan laza összefüggés adódna.

Ebből a szempontból is hasznos lesz a jövőre nézve a mintákban meghatározni a szulfid-kén tartalmat, ebből következtetni a piritként jelenlévő FeO mennyiségére és a szilikátos kötésben jelenlévő FeO-ra; így finomítani lehet a különböző paraméterek közötti összefüggések megállapítását.

Megvizsgáltuk a B, V, Ni, Cr tartalom összefüggését a Makó-2 furás mintáiban a klorit tartalommal másrészt az illit + muszkovit tartalommal is /67. ábra a és b része/. Kitűnt, hogy az említett nyomelemek korrelációja a klorittartalommal lényegesen jobb és szorosabb, mint az illit + muszkovit tartalommal. Ez a korreláció a nyomelem és a klorit tartalom között összefüggésben van az FeO és a klorittartalom közötti pozitív korrelációval, amelyet a Makó-2 furás mintáiban a 66.

ábrán, illetve a Ferencszállás területéről származó mintákra vonatkozóan a 71. ábrán mutattunk be. A nyom-elemtartalom és az illit + muszkovit tartalom összefüggésével kapcsolatosan nyilvánvaló, hogy amennyiben - amint azt már az előzőkben említettük - megfelelő módszer adaptálásával elkülöníthetjük a röntgenográfiai mennyiségi meghatározás során az illit és a muszkovit tartalmat, élesebbé válnak az előzőkben említett összefüggések is.

A 72. ábrán a Sr. tartalom eloszlását mutattuk be a kalcit + dolomit tartalom függvényében, amely ábra szerint mind a makói mind a ferencszállási területéről származó mintákban a két paraméter között elfogadható jó összefüggés áll fenn, az összes karbonáttartalom növekedésével növekszik a Sr tartalom is.

A nyomelemtartalom néhány összefüggésére még a szervesanyag tartalommal foglalkozó következő fejezetben visszatérünk.

2.3 A szervesanyag tartalomra vonatkozó eredmények összefoglalása

A vizsgálatok során a mintákból kloroformmal extraháltuk a bitumen A-t, majd ezt követően oldószer-eleggyel extraháltuk a még kioldható szerves anyagot. A szerves oldószerekben oldható szerves anyag ily módon történő eltávolítása utáni maradékot félretettük, s ebből az anyagból történik illetve számos mintából már megtörtént a szerves oldószerben oldhatatlan szerves-szenes anyag izolálása további részletes vizsgálatok céljára.

14. táblázat

A Makó-2 furás magmintáinak szervesanyag tartalma

	Oldható szerves anyag %		Összes szerves C %	Bitumen koefficiens	
	CHCl ₃	BAM			
	e x t r a k t u m				
100	0,0339	0,0290	0,0629	0,35	9,69
101	0,0361	0,0488	0,0849	0,26	13,88
102	0,0410	0,0563	0,0973	0,25	16,40
103	0,0222	0,0238	0,0460	0,20	11,10
104	0,0244	0,0246	0,0490	0,00	-
105/a	0,0285	0,0240	0,0525	0,20	14,23
105	0,0585	0,0241	0,0826	0,32	18,28
106	0,0277	0,0137	0,0414	0,44	6,30
107	0,0173	0,0108	0,0281	0,05	34,60
108	0,0172	0,0297	0,0469	0,00	-
109	0,0357	0,0342	0,0699	0,32	11,16
110	0,0660	0,0229	0,0889	0,21	31,43
111/a	0,0485	0,0164	0,0649	0,68	7,13
111	0,0530	0,0137	0,0667	0,39	13,59
112	0,0532	0,0201	0,0733	0,38	14,00
113	0,0402	0,0274	0,0676	0,23	17,48
114	0,0516	0,0275	0,0791	0,25	20,64
114/a	0,0522	0,0167	0,0689	0,48	10,88
115	0,0323	0,0162	0,0485	0,25	12,92
117	0,0427	0,0252	0,0679	0,21	20,33
116	0,0628	0,0142	0,0770	0,43	14,60
118	0,0450	0,0226	0,0676	0,18	25,00
119	0,0449	0,0124	0,0573	0,27	16,62
120	0,0300	0,0279	0,0579	0,47	6,38
121	0,0310	0,0087	0,0397	0,52	5,96
122	0,0594	0,0135	0,0729	0,67	8,86
123	0,0142	0,0171	0,0313	0,06	23,67
126	0,0115	0,0437	0,0552	0,18	6,39
128	0,0079	0,0196	0,0275	0,27	2,93
130	0,0116	0,0191	0,0307	0,14	8,29
133	0,0170	0,0051	0,0221	0,08	21,25

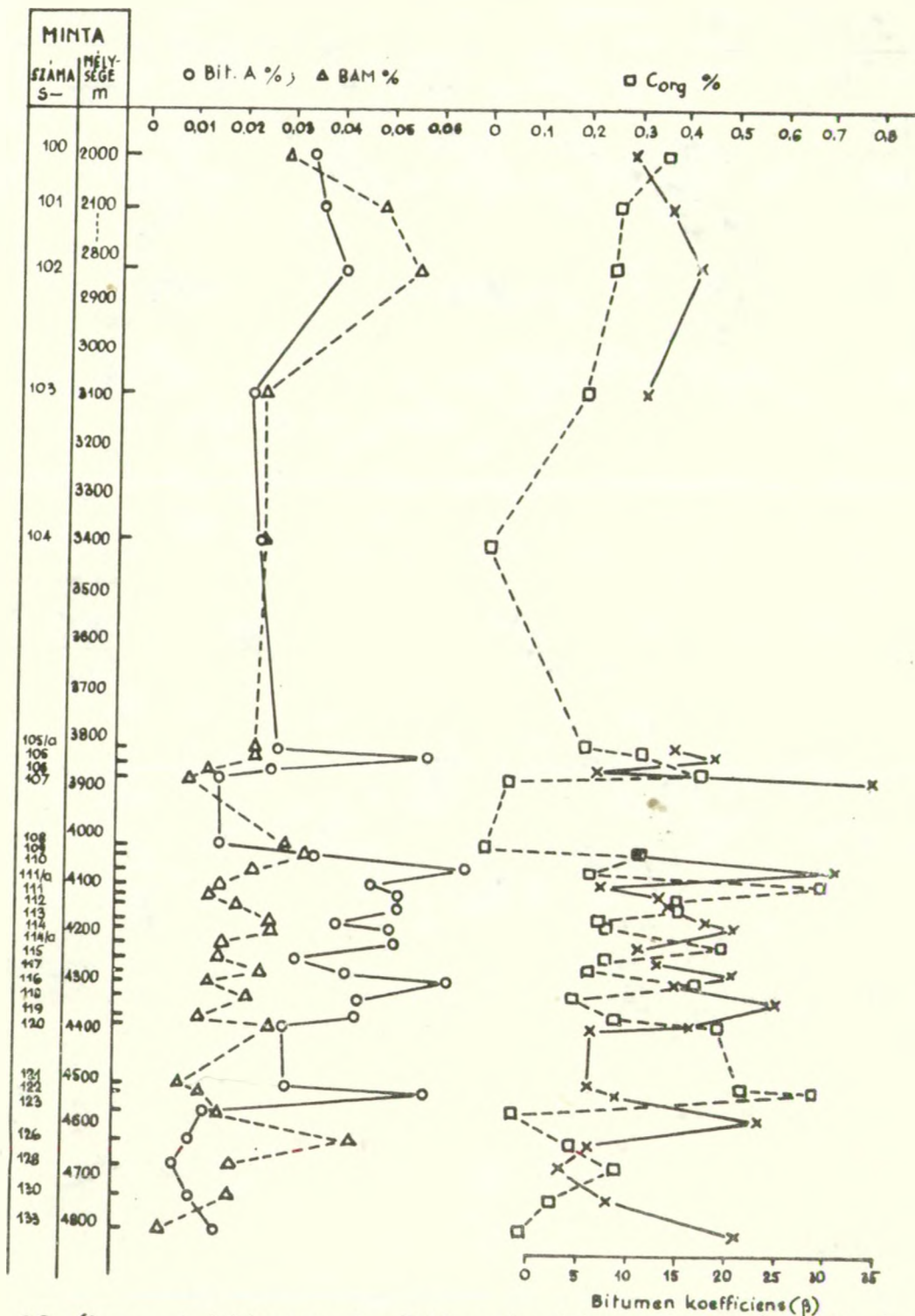
16. táblázat

A Ferencszállás K-1 magmintáinak szervesanyag tartalma

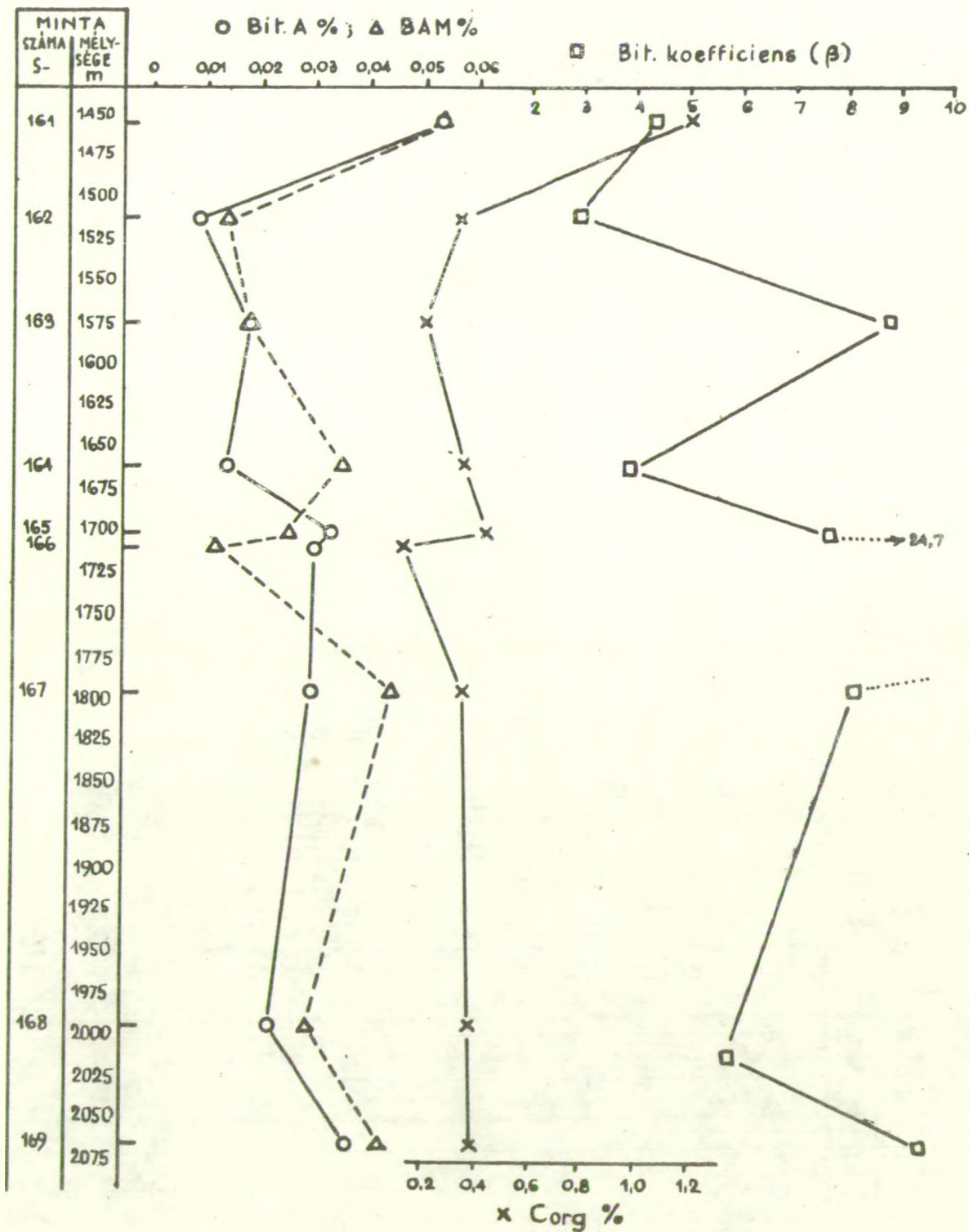
Minta	Oldható szerves anyag %		Összes szerves C %	Bitumen koefficiens
	CHCl ₃	BAM		
	e x t r a k t u m			
MA 161	0,0530	0,0533	1,20	4,42
HAM 162	0,0099	0,0134	0,34	2,91
HAM 163	0,0184	0,0183	0,21	8,76
AM 164	0,0144	0,0351	0,37	3,89
LAM 165	0,0328	0,0256	0,43	7,63
++ 166	0,0297	0,0120	0,12	24,75
HAAM 167	0,0292	0,0445	0,36	8,11
AM 168	0,0228	0,0293	0,39	5,85
HAM 169	0,0367	0,0426	0,39	9,41

A szerves anyagra vonatkozó vizsgálati adatokat a 14. /Makó-2/, a 15. /Ferencszállás Fe-3 – Fe-13/ és a 16. /Ferencszállás K-1/ táblázatban foglaltuk össze, míg a kloroform-extraktum, a benzol-aceton-metanol oldószerkeleggyel nyert extraktum, az összes szerves szén és a bitumen koefficiens változását a mélység függvényében a Makó-2 fúrás magmintáiban a 93. ábrán, míg a Ferencszállás K-1 fúrásból származó mintákban a 94. ábrán mutatjuk be.

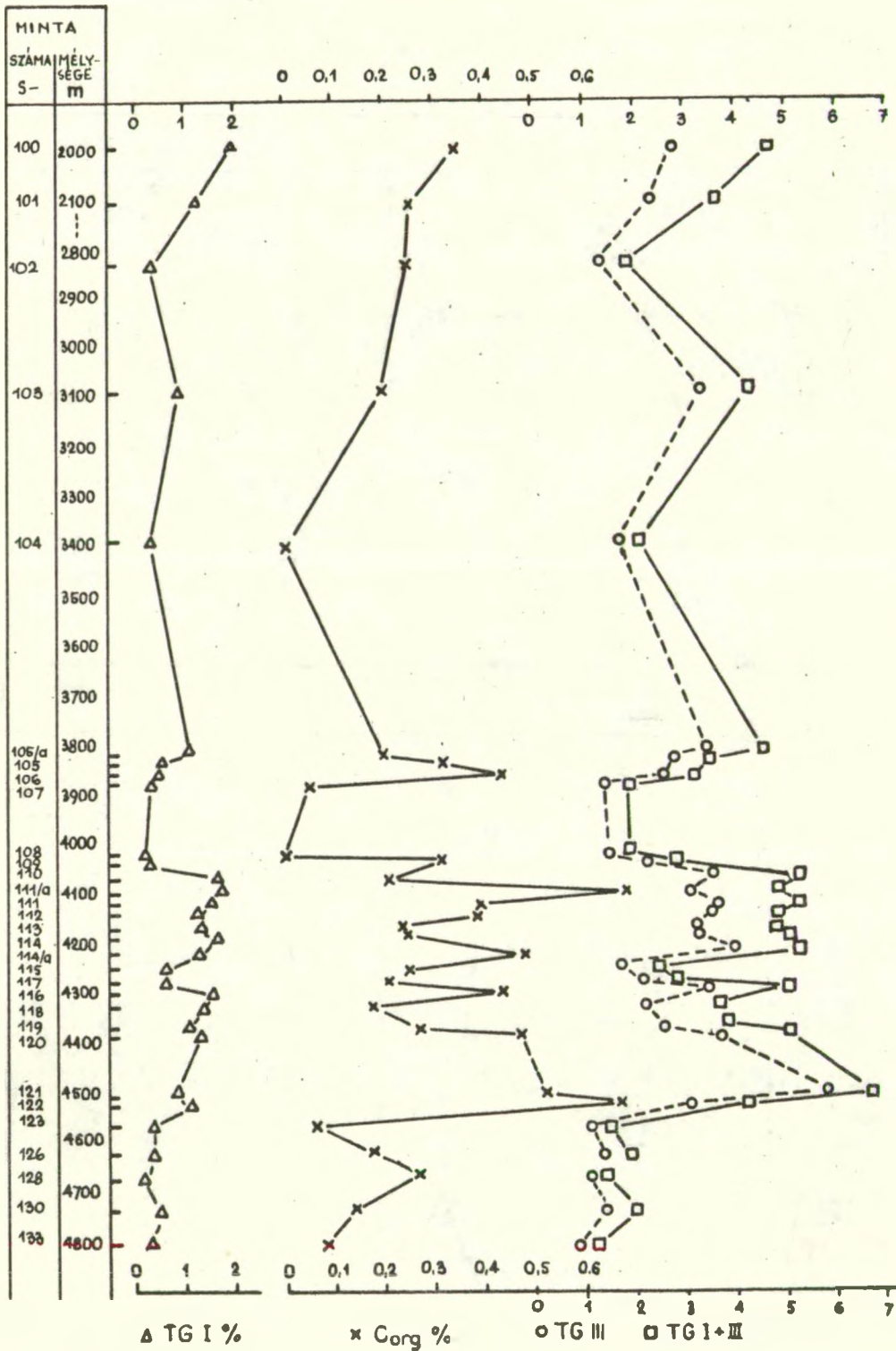
Végül a két terület mintáiban a termogravimetriás mérések eredményei és a szervesanyag tartalomra vonatkozó értékek összefüggését a 95. és a 96. ábra szemlélteti.



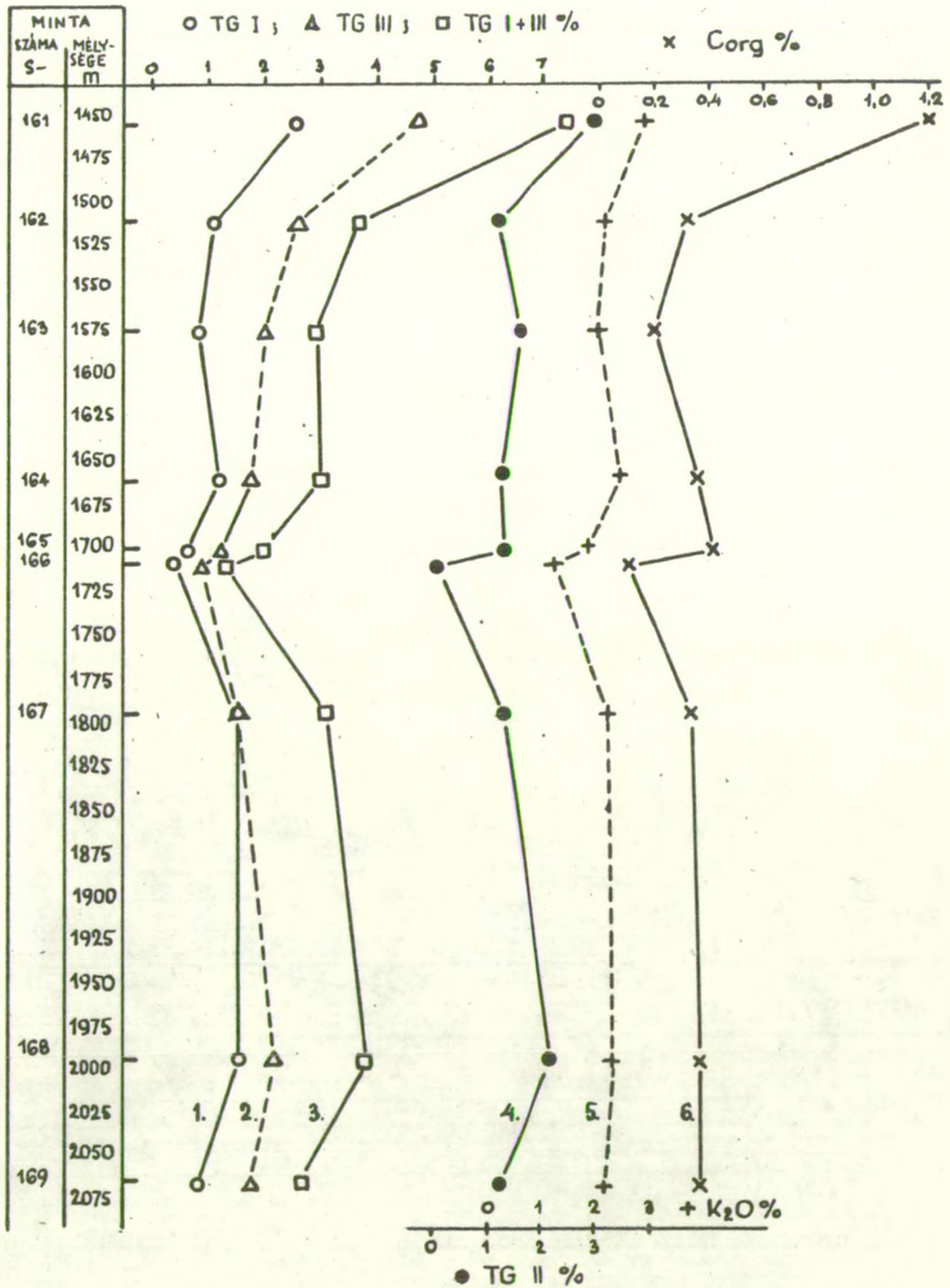
93. ábra. A bitumen A, BAM extraktum, C_{org} és a β érték változása a Makó-2 fúrásban



74. ábra. A bitumen A, BAM extraktum, C_{org} mennyisé-
gének és a β értéknek a változása a Ferenc-
szállítás K-1 furás mintáiban



95. ábra. A minták TG lépcsői és a C_{org} változása a Makó-2 fúrásban



96. ábra. A minták TG lépcsői, a C_{org} és a K_2O változása a Ferencszállás K-1 fúrásban

2.31 A diszperz szerves anyag eloszlása a területen

Oldható szerves anyag

Az oldható szerves anyag mennyiségének értékelése során a vizsgálati mintákat kétféleként csoportosíthatjuk. Egyrészt összemérhetjük a különböző területek /fúrások/ mintái szervesanyag tartalmának középértékeit, másrészt összevethetjük a képződmények kora szerint átlagolt adatokat is.

17. táblázat

A szervesanyag tartalom középértéke az egyes területeken /a/ illetve a különböző kora képződményekben /b/

a/

Terület	Minták száma db	Bitumen A %	BAM extr. %	C _{org} %	
Makó-2	31	0.0360	0.0228	0.28	14.62
Ferenc-szállás	21	0.0951	0.0352	0.296	43.77
Fe-3 - 13		0.0380 ^x	0.0336 ^x		27.59 ^x
Ferenc-szállás Fe-K-1	9	0.0274	0.0304	0.42	8.41

17. táblázat folyt.

b/

Kor	Minták száma db	Bitumen A %	BAM extr. %	C _{org} %	Bitumen koefficiens
Felső pannón	15	0.0417 0.0309 ^x	0.0413 0.0391 ^x	0.36 0.37 ^x	14.08 9.50 ^x
Alsó pannón	36	0.0607 0.0390 ^x	0.0314 0.0316 ^x	0.315 0.313 ^x	25.37 19.55 ^x
Miocén	10	0.0272	0.0189	0.28	12.56
Ebből:					
felső zóna		0.0420	0.0170	0.42	12.56
konglomerát		0.0124	0.0209	0.146	12.50

^x kiugró értékek nélküli középérték

A Ferencszállás Fe-3-Fe-13 furásokból származó minták között 3 mintában kiugróan magas volt a kloroform-bitumen mennyisége:

S-141 Fe-5 /felső pannón/ 0.1928 % /középszemű homokkő/
 S-147 Fe-12 /alsó pannón/ 0.5488 % /finomszemű homokkő/
 S-157 Fe-13 /alsó pannón/ 0.5730 % /finomszemű homokkő/

A 17. táblázatban a megjelölt ^x/ adatok ezen minták kihagyásával számított középértékeket jelentik, a másik adatnál valamennyi mintát számításba vettük. Megállapítható, hogy a három minta kihagyásával számított kloroform-bitumen középértéke a Makó-2 furás mintái és a Ferencszállás Fe-3 - Fe-13 mintái között alig külön-

bőzik. Az is megfigyelhető a táblázat adatai alapján, hogy a kiugró kloroform-bitumen tartalmu minták kihasználása a számításokból csak a Bitumen A értéknél érzeteti hatását, de már a BAM extraktum középértéke csupán minimális eltérést mutat attól függően, hogy kihagytuk-e a kiugró adatokat vagy sem, vagyis úgy tűnik, hogy az említett mintákban a Bitumen A mennyiségének jelentős megnövekedése nem jár együtt a BAM extraktum növekedésével, annak értéke az adott mintákban sem nagyobb, sőt gyakran kisebb mint más, nagyobb Bitumen A tartalmu mintákban. Arra a tényre is fel kell figyel-nünk a 17. táblázat adatai, valamint a 93. és a 94. ábrán bemutatott, a Bitumen A és a BAM extraktum koncentráció változását szemléltető görbék alapján, hogy egyrészt a vizsgált minták közül - ha a furások átlag-értékét nézzük - legalacsonyabb a BAM extraktum közép-értéke a Makó-2 furásban, s értéke az egyes mintákban is, néhány mintától eltekintve, alatta marad a Bitumen A mennyiségének. Ennél nagyobb a BAM extraktum átlag-értéke a Ferencszállás K-1 furásban, s ott kevés kivé-tellel a BAM extraktum értéke a nagyobb, míg a legma-gasabb Bitumen A és BAM extraktum értékeket /középér-ték/ a Ferencszállás Fe-3 - Fe-13 furásokban kaptuk, csak a BAM extraktum értéke itt már alatta marad a Bi-tumen A értékének, főleg jelentősen akkor, ha az emle-getett kiugró értékekkel is számolunk.

Megfontolandó egyezés észlelhető, ha a képződmé-nyek kora szerinti összefüggésben mérlegeljük ugyan-ezeket az adatokat - kitérve egyben az összes szerves C tartalomra is.

Ha a 17. táblázat b/ részében nézzük a BAM extraktum mennyiségének változását, úgy a legalacsonyabb érték a miocénben adódik, majd az alsó pannónon át növekszik a felső pannónig, de ugyanilyen irányu és jellegű változás mutatkozik az összes szerves szén mennyiségében is: a miocéntől növekszik a felső pannón felé, s ha még a vizsgált területek különböző képződményeinek a mélységét is figyelembe vesszük, úgy az a kép adódik ki - amelyet a jövőben végzendő hasonló jellegű mérések nagy számának kell alátámasztani vagy módosítani - hogy a betemetődési mélységgel csökken az összes szerves C mennyisége - ez a csökkenés természetesen nem rétegről-rétegre érvényesül, hanem nagyobb vonalú tendenciaként és legalábbis a vizsgált területen - és ezzel együtt csökken a BAM extraktum mennyisége is. A vizsgált területen a legmagasabb fekvésű a Ferencszállás K-1 furás vizsgálatra került része, mely 1456 m-nél kezdődik s a felső pannónhoz tartozik az S-161 számú mintától az 1992 m-ben fekvő S-168 számú mintáig. Ezzel vannak fedésben 1709 m-től a Ferencszállás Fe-6 /S-140/, Fe-5 /S-141/, Fe-3 /S-142/, Fe-4 /S-143/, és Fe-4 /144/ furásokból származó, feltüntetett számú magok 1948 m-ig, illetve ide sorol be a mélység szempontjából a Makó-2 furás 1990 ill. 2102 m-ből való S-100 és S-101 számú mintája, majd következik az alsó pannón, amelybe belesik 2058 m-nél a Ferencszállás K-1 furás S-169 számú mintája, majd folytatódik a Ferencszállás Fe-3 - 13 sorozata az S-145 számú mintával 2188 m-től. 2825 m-től kezdődik a Makó-2 furásban az alsó pannón, majd 4300 m körül a miocén.

Az oldható szervesanyag tartalom jellegét vizsgálva utalunk a Szerves Kémiai Tanszéken végzett vizsgálatokra, amelyek szerint lényegesebb eltérések adódtak a Makó-2 furásból származó valamint a Ferencszállás Fe-3 - Fe-13 furásokból származó mintákból extrahált kloroform-bitumen csoportösszetételében is.

Igy pl. a Makó-2 furásból származó S-105, S-109, S-110, S-111, S-112, S-113, S-114 számú mintákban a kloroform-bitumen oszlopkromatográfiás eljárással történt frakcionálása után [I. frakció: n-hexánnal nyert eluátum = szénhidrogének keveréke; II. frakció: benzollal nyert frakció = neutrális gyanták /parafinek, cikloparafinek, aromás vázas oxo-vegyületek, fenolok/; III. frakció: metanol:benzol 1:1 eleggyel nyert eluátum = savanyu gyanták /karbonsavak és karbonsavészterek/] az I. frakció mennyisége 38 - 67 % között, a II. frakcióé 17 - 23 %, a III. frakcióé 13 - 37 % között ingadozik, míg a Ferencszállás Fe-3-Fe-13 területről származó néhány mintában /S-140, S-141, S-142, S-143, S-144, S-145, S-147, S-150 és S-151/ az I. frakció mennyisége 41 - 90 % között, a II. frakcióé 5 - 26 % között, a III. frakcióé 3 - 41 % között mozog. Különösen jellemző, hogy azokban a mintákban, amelyekben kiugró volt a kloroform bitumen mennyisége, pl. a S-141 számú és az S-147 számú mintában, az I. frakció /szénhidrogének/ mennyisége messze uralkodó a másik két frakcióhoz viszonyítva, így az S-141 számú mintában az I. frakció 81.1 %, a II. frakció 5.1 % és a III. 9 %. Az S-147 számú mintában

hasonlóan az I. frakció 89.8 %, a II. 6.5 % és a III. 3.2 %. Ugyanezzel a megoszlással találkozhatunk a tavalyi vizsgálatok során például a Mezőkovácsháza területéről származó Mez-2 furásból / 9 magszám/ 1280 m-ből valamint ugyanabból a furásból 1476 m-ből származó mintáknál, valamint a Kunágota területéről származó /Kág-1 1 magszám, illetve 9 magszám/ 1040 ill. 1762 m-ből származó minták kloroform-bitumenje esetében is. Ugyanekkor ezekben a mintákban nagyon hasonló a neutrális és a savanyu gyantás frakciók /II. és III. frakció/ mennyiségi viszonya is. Ezekről azonban lényegesen különbözik a Makó-2 alsó pannón mintáiban meghatározott arány a három kloroform-bitumen frakció között, lényegesen nagyobb a neutrális és a savanyu gyanták viszonylagos mennyisége a szénhidrogén frakcióhoz viszonyítva, mint a Ferencszállás S-141, S-147 számú mintában, illetve a Mezőkovácsházáról és Kunágotáról említett mintákban.

A kloroform-bitumen kihozatalával kapcsolatban érdemes fontolóra venni a Szerves Kémiai Tanszéken végzett vizsgálatok azon eredményét is, hogy a kloroform-bitumen kihozatala nagy mértékben függ a minta szemcseméretétől, nemkülönben befolyással van rá az agyagásvány tartalom is; bizonyos szemcsehatáron alul hosszadalmasabb extrahálással sem nyerhető ki a kloroform-bitumen teljes mennyisége a hatásos reszorpció miatt, ugyanekkor ezt a jelenséget az oldószereléggel /BAM/ történő extrahálásnál nem észlelték. Így könnyen megesisik, hogy egyes minták esetében, amelyekben esetleg jelentősebb reszorpció lépett fel, a kloroform bitumen egy része "átcsusz-

hat" a BAM extraktumba. Egyébként a BAM extraktumban is ugyanazok a csoportok alkotják a három frakciót, mint a kloroform-bitumenben, csak a BAM extraktumban viszonylag jelentősebb mennyiségben szerepelnek a neutrális és a savanyu gyanták, azaz a II. és a III. frakció összege felülmúlja az I. frakciót /szénhidrogének/, míg a kloroform bitumen esetében többnyire az I. frakció - ha nem is kivétel nélkül - nagyobb mint a másik kettő együtt.

A bitumen koeficiens számításakor általános gyakorlat, hogy a kloroform-bitumen mennyiségét veszik figyelembe, holott még a BAM extraktum is jelentős szénhidrogén frakciót tartalmaz s adott esetekben ennek mennyiségét az előbb említett, főleg az agyagos frakció felületén lejátszódó reszorpció lehetősége is növelheti. Minthogy a bitumen koeficiens egy paraméter - egyebek között - amelynek segítségével határt kísérelnek megvonni a primer és a szekunder bitumen között, úgy hisszük, hogy ennek az általunk már máskor is érintett problémakörnek a jövőben megfelelően megtervezett és kivitelezett modell-kísérlet sorozattal több figyelmet kell szentelni.

Az az összefüggés, ami megmutatkozott a felső pannón minták, az alsó pannón valamint a miocén minták átlag BAM extraktum mennyisége és C tartalma valamint a mélység között ugyancsak indokolja az ilyen irányú vizsgálataink folytatását is, annál inkább, mivel TISSOT /1969, 1971/ szerint a nagyobb molekulásulyu heterogén vegyületek mennyisége /amelyeket a BAM extraktumban találhatunk meg/ a mélységgel erősen csökken, heteroatomokban /N,S,O/ szegény vagy azokat teljesen

nélkülöző könnyebb vegyületek képződése révén. A TISSOT szerinti szénhidrogén-képződési mechanizmusban a kerogénből először heteroatomokat tartalmazó nehéz vegyületek képződnek, majd ezekből állanak elő a kloroform-bitumenben jelenlévő könnyebb vegyületek. E mechanizmus helyességét kísérletileg is igazolta, amennyiben a párizsi medence toarci üledékéből a kloroform-bitument extrahálta, így a kőzetben csak a kerogén és a BAM extraktum komponensei maradtak. Ezután a mintát olyan nyomás és hőmérséklet mellett temperálta, amilyen körülmények az adott mélységben feltételezhetők, s kloroform-bitumen képződése volt megfigyelhető, ami megelőzte a BAM extraktum egy új mennyiségének rövid idejű képződését. Így a BAM extraktum - pontosabban a benne lévő, heteroatomokat még tartalmazó, nagyobb molekulásulyu vegyületek - fontos fejlődési fokozat a kerogén és a kőolajkomponensek között. Az is igen valószínűnek vehető, hogy a migráció során első sorban a könnyebb frakciót képviselő - és az oszlop-kromatográfiás elválasztásnál az I. frakciót képező - szénhidrogének mobilitása lesz a nagyobb, mint a BAM extraktumot képező vegyületeké.

Az összes szerves C mennyiségének változása

Oxigén áramban történő égetéssel meghatároztuk valamennyi vizsgálati mintában az összes szerves C mennyiségét is, miután előzőleg a mintákat karbonátmentesítettük.

A három területen az egyes furások mintáiban a szerves szén mennyiségét a 14 - 16. táblázatokban

foglaltuk össze, illetve területenként majd koronként átlagolva a 17. táblázatban tüntettük fel a középértékeket.

Szándékosan nem használtuk a kerogén szót, annyival is inkább nem, mert ezt a kifejezést célszerűnek véljük fenntartani azon típusu szerves-szenes anyagok számára, amelyek valóban kapcsolatban vannak a szénhidrogénképződéssel s amely szerves-szenes anyagok a szénhidrogénképződés kiindulási anyagának tekinthetők. Az összes szerves szén meghatározása pedig minden szerves anyagot egyformán felölel, s benne foglaltatik mind az oldható szerves anyagok, mind pedig az oldhatatlan szerves-szenes anyagok széntartalma.

Az egyes magminták makroszkópos és még inkább mikroszkópos leírásából világosan kitűnik, hogy a mintákban vagy azok közül számosban szénült növénymaradvány ismerhető fel. A szénhidrogénképződés szempontjából a magasabb rendű növényi maradványok nem előnyösek, legkedvezőbb az a szervesanyag amely kevés aromás szerkezetet tartalmaz, s a mikroflórából ill. mikrofaunából származik. A kőzetminták mikroszkópi vizsgálata azonban a szénült növényi maradványok mellett számos mintában kolloidális szerves anyag jelenlétét is kimutatta s ezek a minták az esetek tulnyomó többségében aleuritos agyagmárgák voltak.

A C_{org} változását a mélység függvényében a Makó-2 furásban és a Ferencszállás K-1 furásban a 95. és a 96. ábrán mutattuk be ábrázolva egyben termogravimetriás vizsgálatok során a TG görbén a feltehetően - legalább is zömmel - az illithez /I. TG lépcső/ valamint az agyagásványok ill. rétegszilikátok szerkezeti vizének

leadásához rendelhető /TG görbe III. lépcsőn mért súlyveszteséget is. A TG I + III jelzésű görbe általában a rétegszilikátokhoz rendelhető és mennyiségükkel arányos súlyveszteséget jelent. Ugy tűnik, hogy az összes szerves C tartalom változása nagyban és egészben megfelelően követi a rétegszilikátok mennyiségének változását vagyis a szerves szerves anyag zömmel az agyagos frakcióhoz kapcsolódik.

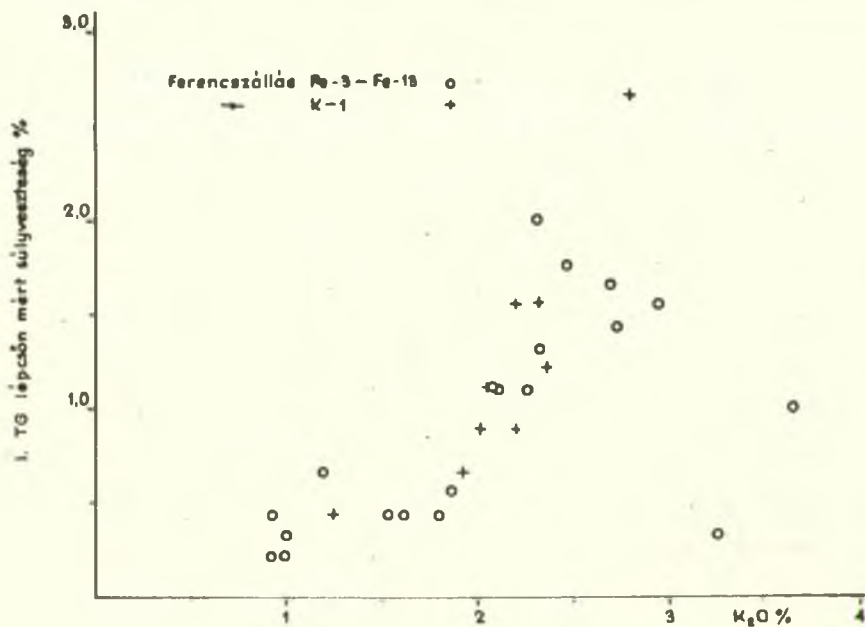
A 94. ábrán, a 96. ábrán, egybevetve ezeket még a 81. ábrával még jobban lehet látni a mondottakat, már csak a görbék egyszerűbb volta miatt is. A Ferencszállás K-1 furás mintáiban egyrészt megállapítható, hogy az összes szerves szén tartalom változása elsősorban a BAM extraktum mennyiségi változásával korrelál, ugyanakkor a 81. ábra tanúsága szerint a C_{org} görbe lefutása igen jól egyezik a röntgendiffraktometriás uton meghatározott illit + muszkovit mennyiségének a változásával, végül a 96. ábra szerint az égetéssel meghatározott összes C_{org} koncentráció görbéje /6. görbe/ igen jó párhuzamosságot mutat a rétegszilikátok összmennyiségével arányos, a TG görbén mért súlyveszteséggel /TG I + III lépcsőn mért súlyveszteség/, sőt ehhez a görbéhez igen jól igazodik a 4. sz. görbe, amely a TG II. lépcsőjén mért súlyveszteséget jelent, amely arányos a jelenlévő szervesanyag tartalommal, ez viszont az égetéssel meghatározott C_{org} görbéjével is jól korrelál, s végül az 1. számú görbével /illit + muszkovit/ tökéletesen egyezik a K_2O tartalom változását bemutató 5. görbe.

Megjegyzendő az is, hogy Fe-K-1 furásban az S-166 számú minta, amelyben erősen lecsökken a rétegszilikátok

mennyisége, a szerves szén és a K_2O tartalom is, homokkő, amelyben nemcsak az illit és a muszkovit valamint a klorit mennyisége csökken, de több nyomelem is minimumot mutat.

Ezek az egyezések /96. ábra 1 - 6. görbe/ is azt erősítik meg, hogy a szerves anyag elsősorban a rétegszilikátokkal kapcsolatos illetve, hogy a termogravimetriás mérések igen alkalmasak egy-egy furás szelvényében egyes komponens-csoportok /rétegszilikátok, szerves anyagok, karbonátok/ mennyiségi változásának kvalitatív sőt a karbonátoknál egyre inkább kvantitatív jellemzésére.

A 96. ábrán láttuk, hogy a TG I. lépcsőn mért súlyvesztesség változása együtt futott a K_2O tartalom változását jelző görbével. Ezt szemlélteti a 97. ábra.



97. ábra

A TG I. lépcső és a K_2O % összefüggése a Ferencszállás területéről származó mintákban

Az összes szerves szén C_{org} / átlagos mennyiségének változására a felső pannón - alsó pannón - miocén minták összességében már előzőleg utaltunk.

A kloroform-bitumen és a szerves C tartalom ismeretében kiszámítottuk a bitumen koefficiensét is, ami egy paraméternek tekinthető a többi mellett, amelyek révén határt kívántak vonni a primér és a szekundér bitumen között, a szingenetikus és az epigenetikus bitumen között. A kérdés érthetően az érdeklődés közepontjában álló, de a nézetek, vélemények, közelítő módszerek változatossága egyben azt is mutatja, hogy teljesen tisztázott, egyértelmű felfogásról e kérdésben nem beszélhetünk, s úgy tűnik, hogy a bitumen koefficiens nagysága elsősorban kvalitatív valószínűsíti, hogy szin- vagy epigenetikus bitumenről beszélhetünk-e adott esetben, de ennek a határnak a megvonása jelentős mértékben függ számos lokális tényezőtől, litofáciestől, szerkezettől stb., ahogyan ezt SIMANEK fejtegette munkájában /1968/.

A bitumen koefficiens elvi értelmezésére ez alkalommal nem térünk ki, csupán utalunk már a számítás-módban is megmutatkozó kisebb-nagyobb különbségekre. Egyes szerzők a kloroform-bitumen mennyiség $.100 / C_{org}$ hányadost számítják, mások a nevezőben a szerves anyag mennyiségét használják, amihez az égetéssel meghatározott C_{org} %-nak egy faktorral való megszorítása révén jutnak. De mi legyen ez a faktor? VYCEV és MATEEVA /1968/ 1. 33 szorzószámot használnak. Nem hisszük, hogy cérvinezető bármely képződményben meghatározott C_{org} átszámítására ugyanazt a faktort alkalmazni, hiszen lényeges különbség lehet az ugyanazon jellegű képződmények szervesanyag tartalmának összetételében de különb-

ségek adódnak a faktorban attól függően is, hogy a szerves anyag széntülési foka milyen, ennek megfelelően már régebben is hivatkoztunk arra, hogy különböző szerzők különböző koru szerves anyagokra a kortól függő szerves faktort használnak, melynek értéke a metamorf palák 1.22 értékétől a fiatal üledékekben használt 1.75-ig változik. Ezért célszerűbbnek tartjuk a bitumen koeficiens nevezőjében általánosságban a C_{org} % értéket használni, ha csak részletes elemzés alapján nem tudjuk megadni az átszámításra valóban alkalmas faktort.

A bitumen koeficiensről még csupán annyit jegyzünk meg, hogy RODIONOVA szerint terrigén kőzeteknél a határ a primér és a szekundér bitumen között 5 bitumen koeficiensnél vonható meg, karbonátos kőzeteknél 15-nél. Más szerzők /LEHMAN, J. és munkatársai, 1968/ azonban arra hívják fel a figyelmet, hogy kis szervesanyag tartalom esetében ez a módszer nem ad kielégítő eredményt, s hogy ilyen esetekben VASSOJEVICH által szerkesztett diagram a használhatóbb, amely a kb. 0.6 %-nál alacsonyabb C_{org} esetében még magasabb bitumen koeficiens értéknél is primér bitumen jelenlétét valószínűsíti, amely értékeknél a RODIONOVA-féle hártármegvonás esetében már mindenként szekundér bitumenről kellene beszélni.

Ez a kérdéscsoport külön tanulmányt érdemelne, a jelen munka főcélja viszont átfogó kép felrajzolása volt, így bár jelenleg e kérdés részleteibe nem kívánunk elveszni - már csak kellő számú adat hiányában sem tehetjük - mégis megkockáztatjuk azt a nézetünket, hogy nem volna-e célszerű megkísérelni más számításmódot alkalmazni a bitumen koeficiens számítására. Ha egyszer

a bitumen koefficiienst úgy tekintik, mint annak kifejezőjét, hogy az összes szerves anyag hány százaléka alakult át szénhidrogénekbe, akkor a kifejezés számlálójában miért szerepeltetjük az egész kloroform bitumen extraktumot, amelyből az oszlopkromatográfiás elválasztásnál az uralkodó szénhidrogének mellett /I. frakció/ még neutrális és savanyu gyantás frakciót is tartalmaz, s miért nem vesszük figyelembe a BAM extraktumból származó és nem elhanyagolható szénhidrogén frakciót is. Továbbá, ha igaz, hogy a közet szemcseméretétől és ásványi összetételétől /agyagásványok, rétegszilikátok/ függően a kloroformmal történő extrahálásnál - még ha kimerítő extrahálást is végeztünk - az ásványszemcsék /agyagásványok/ felületén bekövetkező reszorpció következtében adott esetekben nem tekinthető teljesnek a kloroform bitumen kihozatala - s mint-hogy oldószereléggel történő soron következő extrahálásnál a reszorpció nem lép fel, következésként a BAM extraktumban "fogjuk meg" egy részét annak a bitumennek, aminek már a kloroformos extrahálással el kellett volna távozni, így ez uton is hibás eredményhez juthatunk. Nem volna-e célravezetőbb oldószereléggel az összes oldható szerves anyagot extrahálni, majd oszlopkromatográfiás uton ebből leválasztani a szénhidrogéneket tartalmazó I. frakciót valamint a neutrális és a savas gyantákat jelentő további frakciókat és ezek valamint az összes szerves anyag mennyiségi viszonyát mérőszámként használni?

Egyelőre megmaradván az eddigi gyakorlatnál és a bitumen koefficiienst a szokásos módon számolva, a 14 - 16. táblázatból megállapítható, hogy a Makó-2

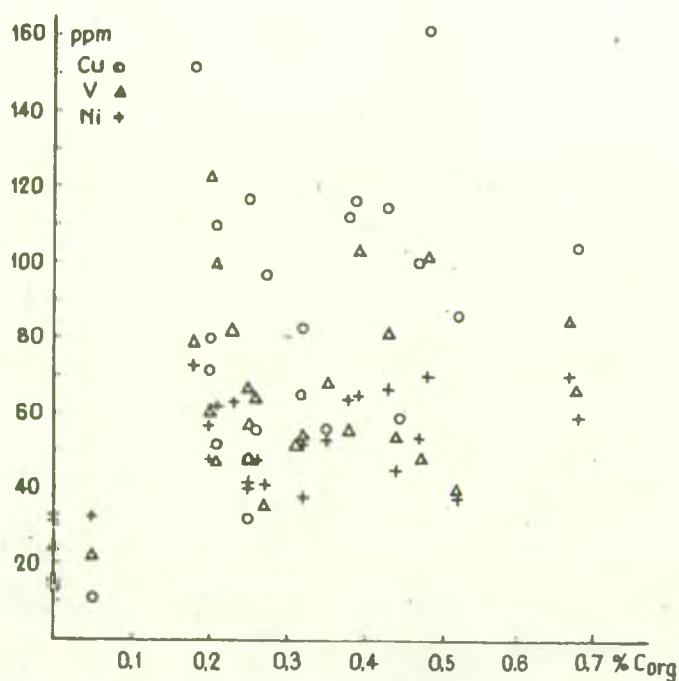
furásban a minták zömében a bitumen koeficiens értéke 10 feletti érték, s csupán 9 minta az, amelyekben a bitumen koeficiens értéke 10 alatti; ezek közül az S-100 a felső pannónba tartozik, az alsó pannónba mindössze 2 minta, az S-108 és az S-111/a, míg az alacsony bitumen koeficiensű minták zöme /6/ a miocénből származik, ebből is 3 a konglomerátumból származik, amely mintákban meglehetősen alacsony a C_{org} , azonban viszonylag igen csekély a kloroform bitumen mennyisége is s így adódik ki az alacsony C tartalom ellenére is alacsony, primér bitumen jelenlétére következtetni engedő bitumen koeficiens érték.

A Ferencszállás Fe-3 - Fe-13 furásokból származó mintákban három homokkőnek minősülő mintában a kiugróan magas kloroform-bitumen tartalom és a mintában meghatározott nem túl magas C_{org} /0.25, 0.31, 0.34 %/ mindenként migráció révén bekerült bitumenre utal, de hasonlóan szekundér bitumenre vall a többi minta viszonylag magas bitumen koeficiens értéke is, amelyek magasabb értékeket is mutatnak, mint amilyenek a Makó-2 mintáiban általában észlelhetők voltak. A Makó-2 furás mintáiban a magasabb bitumen koeficiens értékek 10 - 25 között mozogtak, ennél nagyobb értéket /34,6 ill. 31.4/ csak két minta, az S-107 és az S-110 adott. Ezzel szemben az Fe-3 - Fe-13 furásokból származó mintákban a három említett kiugró értéke mellett is több mintában igen magas bitumen koeficiens érték adódik. 10 alatti bitumen koeficiens érték 6 mintában /S-140, S-143, S-144, S-145, S-146, S-150/ mutatkozott, amely mintákban a C_{org} tartalom 0.93 - 0.31 % közötti.

A Ferencszállás K-1 furásban viszont csupán egyetlen

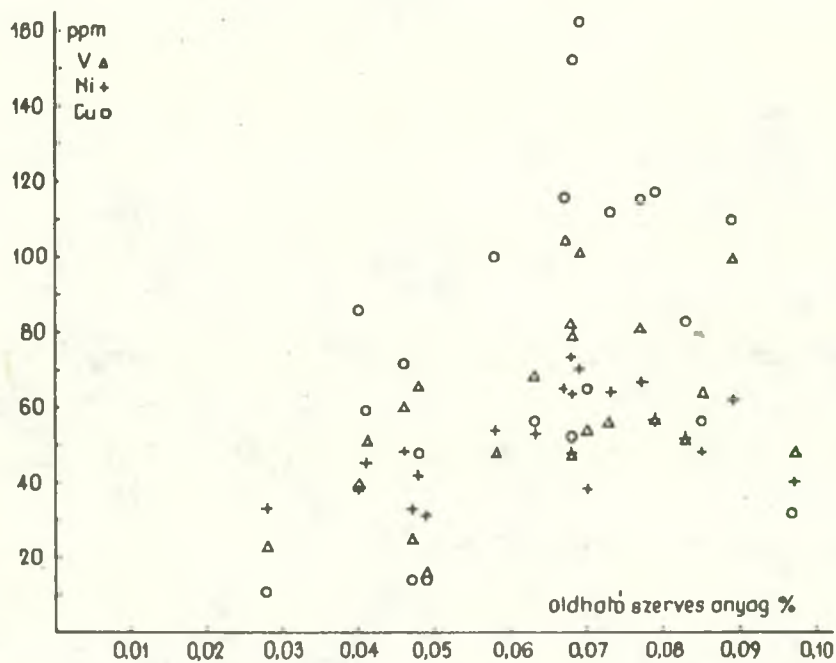
mintában, az S-166 számuban mutatkozott magasabb bitumen koeficiens, a többi 8 mintában az érték 3 - 9.4 közötti, amelyeknél a primér bitumen jelleg feltelezhető.

Megvizsgáltuk azt is, hogy a szervesanyag tartalom és néhány nyomelem között mutatkozik-e valamilyen összefüggés. A Makó-2 furás mintáiban az összes szerves szén C_{org} tartalom függvényében felmérve a mintában meghatározott Cu, Ni, V tartalmat, legfeljebb a Ni mutat gyenge korrelációt, a V már kevésbé és a legszórtabb a Cu eloszlás kapcsolata a C_{org} %-kal.

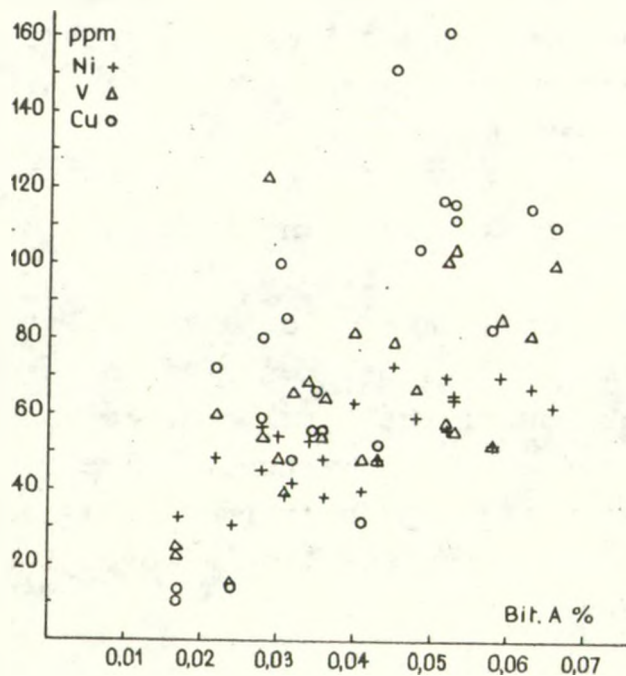


98. ábra

A Cu, V, és Ni tartalom összefüggése a C_{org} %-kal



99. ábra. Az összes oldható szerves anyag és a Ni, Cu, V tartalom összefüggése a Makó-2 furás mintáiban



100. ábra. A kloroform bitumen tartalom összefüggése a V, Ni, Cu tartalommal a Makó-2 furás mintáiban

Ugy tűnik, hogy az említett nyomelemek mennyisége az összes oldható szerves anyag mennyiségével jobb korrelációt mutat, mint a szerves szén mennyiségével, másrészt az is észlelhető, hogy a Ni és a V korrelációja jobb mint a Cu-é, s ha a bitumen A és az említett nyomelemek korrelációját nézzük, a Cu ismét erősebben szór, de Ni és a V ha nem is túl szoros, de észlelhető pozitív korrelációt mutat. Ugyanezeknek a BAM extraktummal való összefüggését megnézve már nem áll fenn még ez a laza összefüggés sem.

Minthogy a migráció szempontjából volna elsősorban érdekes a kőzet nyomelemtartalmának, a szervetlen komponensekhez tartozó nyomelemek eloszlásának vizsgálata mellett az üledékben lévő szerves anyag nyomelemtartalmának vizsgálata, vagyis annak megállapítása, hogy a kőzetben lévő és mikroszkópos vizsgálattal észlelt elszenesedett növényi maradványokban valamint a kolloidális eloszlású szerves anyagban milyen nyomelemek szerepelnek és legalább hozzávetőlegesen milyen koncentrációban, 1974. évben a már rendelkezésünkre álló lézer-mikro-spektrál analizátorral megkezdjük a vizsgálatokat ebben az irányban is, abban a reményben, hogy a minták egészének nyomelemvizsgálata mellett a lokális nyomelemzés, amelynek révén a vékonymetszetben mikroszkópos vizsgálattal egybekapcsolva külön-külön kaphatunk képet a karbonát-frakció, az agyagásványok illetve a diszperz szerves anyaghoz kapcsolódó nyomelemekről, hasznos lesz a további szénhidrogén kutatások során.

2.32 Szerves-szenes anyagok alkáli-permanganátos oxidációja

Közismert tény, hogy az üledékek szerves oldószerekben oldhatatlan anyagának HUNT után általában három típusát különböztetik meg: a/ szenes típusu kerogén, amely sajátságaiiban a szenekhez hasonló, b/ nem-szenes olajpala típusu kerogén, c/ szenes olajpala típusu kerogén, amely sajátságaiiban a két első típus között áll, illetve a kettő keverékének tekinthető. A szénhidrogén genezishez köze elsősorban a két utóbbi típusnak lehet. A kerogén szó általános használatával szembeni fenntartásunkat már régebben is kifejtettük. Számos mintában ugyanis a makroszkópos és a mikroszkópos vizsgálat egyformán szenesedett növényi maradványokat mutat ki, amelyek - ha a kerogén szó használatát általánosságban elfogadnánk az üledékek oldhatatlan szerves anyagának megjelölésére - mindenként a szenes típusu kerogének csoportjába sorolhatók.

Éppen ezért az anyakőzet identifikálása szempontjából megfontolandó, hogy vajon az összes C_{org} esetlegesen kiugró voltát lehet-e vagy legalább is célszerű-e nagyban és egészben, minden további feltétel teljesülése nélkül minősítő értéként használni. Véleményünk szerint sokkal inkább az a kérdés döntendő el, hogy az üledékbe zárt oldhatatlan szerves-szenes anyag a "kerogén" melyik típusába tartozik, s hogy a különböző típusoknak mi a vertikális és horizontális eloszlása a vizsgált területen, s hogy az észlelt eloszlás milyen litológiai, geológiai, geokémiai paraméterekkel milyen összefüggésbe hozható.

A szerves anyag érettségi fokának a vizsgálata, a diagenezis fok vizsgálata e szempontból igen lényeges és az ideális az volna, ha ezeket a méréseket az üledékből izolált szerves-szenes anyagon végezhetnénk el nagy számban. Az izolálás azonban - különösen olyan alacsony C_{org} tartalmu mintáknál, mint amilyenekkel a Dél-Alföld üledékeiben eddig dolgunk volt - hosszadalmas és igen munkaigényes feladat, s nagyszámu minta sorozatvizsgálatánál bajosan jöhet számításba. Eppen ezért találkozunk az irodalomban /LOUIS és KALIFEH, 1961; LÜCK, 1969/ azzal a törekvéssel, hogy a kőzet egészében, izolálás nélkül, csupán az oldható szerves anyag eltávolítása után, határozzák meg az oldhatatlan szerves anyag érettségi fokát, elsősorban az oxidálható szerves anyag mennyiségének megállapítása révén, ami egyik útja-módja az érettségi fok megállapításának.

A kerogén és más szerves-szenes anyagok oxidációjára vonatkozó vizsgálatok fontos szerepet játszanak az üledékes kőzetek kerogén- és egyéb szervesanyag tartalma sajátságainak, szerkezetének tanulmányozásában.

Ezek a vizsgálatok részben az üledékből izolált kerogén alkáli-permanganátos oxidációja során nyert oldható termékek azonosítására illetve az oxidáció során keletkezett oldható vegyületek arányának meghatározására irányultak annak érdekében, hogy az adatokból következtetéseket vonjanak le a kerogén szerkezetére, legalább is az oxidáció során oldható vegyületekbe átalakult részére vonatkozóan. Az oxidálatlan visszamaradt kerogén rész tanulmányozására azonban már lényegesen kevesebb kísérlet történt.

A szenek szerkezetének tanulmányozására az alkáli permanganátos oxidációt BONE és munkatársai /1935/ alkalmazták először. Megállapították, hogy a szenek teljesen és tökéletesen oxidálhatók, csupán az antracit esetében maradt kevés oxidálatlan rész vissza. Azt is konstatálták, hogy a tőzegtől az antracitig terjedő sorozatban az oxidáció során benzol-karbonsavak keletkeztek és pedig a sorban előrehaladva növekvő mennyiségben, azonkívül CO_2 , oxálsav, ecetsav képződése is megállapítható volt.

DOWN és HIMUS /1940/ a módszert a kerogén vizsgálatára alkalmazták és az oxidációs termékek tanulmányozása alapján megállapították, hogy egyes kerogének nagyon hasonlatosak a szenekhez - ami nyilván a HUNT félé csoportosítás szenes típusu kerogénjeit jelenti - és ezekben a mintákban az aromás szerkezetek predomanciáját tételezték fel. Ezzel szemben egyéb kerogének, mint pl. a Colorado olajpala-kerogén, vagy az Eszt kukerzit-kerogén esetében az aromás szerkezet jelenléte nem volt megállapítható, vagy legfeljebb csak alárendelt szerepet játszott az adott olajpala-kerogén felépítésében. A Colorado olajpala-kerogén vagy az eszt kukerzit oxidációs termékei között a nem-illékony nem-oxálsavas vegyületek 1 % alatti mennyiségben szerepeltek /ROBINSON és munkatársai, 1953; FOMINA, POBUL, 1955/. Kimutatták, hogy az erősen kondenzált aromás szerkezeteket tartalmazó anyagok, mint pl. az antracit oxidációja során jelentős mennyiségben képződnek nem-illékony nem-oxálsavas vegyületek /benzol karbonsavak/, míg a zsírszerű anyagok az oxidációnak ellenállóak. Így már bizonyos lehetőség mutatkozott a különböző eredetű kerogének megkülönböztetésére.

ROBINSON /1969/ szerint a Green River kerogén csaknem teljes egészében CO_2 -dá, oxálsavvá és egyéb illékony savakká oxidálható, ami mindenként arra utal, hogy ez a kerogén nem vagy nem számottevő mennyiségben tartalmaz zsirszerű anyagokat illetve kondenzált aromás szerekezeteket. Ezzel szemben egy skóciai /Middle Dunnet/ eredetű kerogén oxidációja mintegy 14 % nem-oxálsavas vegyületet eredményezett annak jeleként, hogy ebben a kerogénben jelentős szerepet játszanak az aromás szerkezetek vagy olyanok, amelyek oxidáció során aromás savakat képeznek. Az ausztráliai torbanit viszont ellenálló az oxidációnak jelentős mennyiségben tartalmazván zsirszerű anyagokat.

Az oxidáció során keletkező közti termékek is tovább oxidálódtak, ezek identifikálása érdekében vezették be a lépcsős oxidációt. Az alkáli permanganátos lépcsős oxidációval, az egyes lépcsők után képződött termékek azonosításával számos szerző foglalkozott. STEFANOVIĆ és VITOROVIĆ /1959/ összefoglalása szerint különböző szerzők az oxidációs termékek között a következők jelenlétét állapították meg: "regenerált huminsavak" /ROBINSON, HEADY, HUBBARD, 1953/, a nem identifikált nagy molekulásulyu komplex savak mellett a dikarboxil savak elegyéről az oxálsavtól az adipinsavig tesz említést ROBINSON, CUMMINS, STANFIELD /1956/, az illékony monokarboxilsavakról, dikarboxil savakról az oxálsavtól az azelainsavig és ismeretlen összetételű viszkózus savakról tesz említést FOMINA és POBUL /1955/.

Mint említettük a vizsgálatok csaknem teljes egészében az oxidáció során képződött illékony ill. old-

ható termékek tanulmányozására irányultak, de már lényegesen kevesebb - csaknem semmi - adat található az oxidálatlanul visszamaradt rész sajátságainak vizsgálatára vonatkozóan. Ugyanekkor úgy gondoljuk, hogy az oldható oxidációs termékek vizsgálata mellett célszerű gondot fordítani a visszamaradt nem oxidált szerves-szenes anyag sajátságainak tanulmányozására is, mivel az ezen a téren nyert tapasztalatok, eredmények is hozzájárulhatnak a kerogén szerkezet tisztázásához illetve az anyakőzet jelleg körülhatárolásához.

FOMINA, POBUL és DEGTEREVA 1965-ben közzölték eredményeiket az Eszt olajpala-kerogén elemi összetételének változásáról a lépcsős alkáli permanganátos oxidáció során. Szerintük a kerogén-váz változatlan marad az oxidáció alatt. Megállapításukat arra a tényre alapozták, hogy 8 - 72 órás oxidáció után kapott oxidálatlan maradékban a C és H valamint a heteroatomok viszonya változatlan maradt, még ha a kerogén 90 %-a oldható oxidációs termékbe ment is át. Ugyanekkor telített szerkezeti egységek lehasadása mindenként a H tartalom csökkenését eredményezte volna. Minthogy ez nem következett be, FOMINA és munkatársai szerint minél több kerogén alakul át oldható oxidációs terméké, annál több telített láncu szerkezeti egység marad vissza..

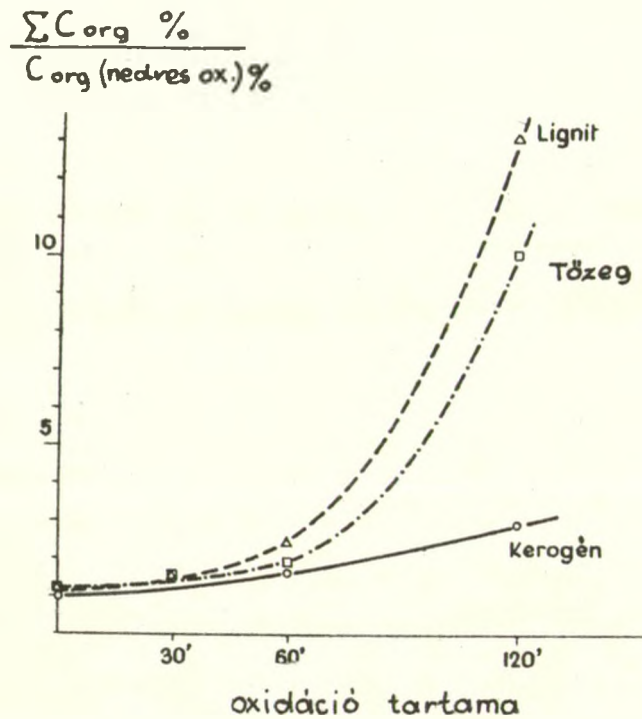
Célszerűnek találtuk a fentiek alapján megkísérelni a lépcsős oxidáció egyes szakaszai után visszamaradt oxidálatlan rész jellemzését azon megfontolás alapján, hogy amennyiben a kerogén szerkezete változatlan marad

vagy esetleg bizonyos változások játszódnak le, mint egyes funkciós csoportok elvesztése, oldalláncok leszakadása vagy új kötések kialakulása, úgy ezen változások ténye feltehetően követhető az oxidálatlanul maradt rész infravörös spektroszkópi illetve termikus vizsgálata révén.

Ezért a természetes szerves-szenes anyagok közül az esztországi olajpala-kerogénnek, a kukerzitnek, egy tőzegnek és egy lignitnek végeztük el alkáli-permanganátos lépcsős oxidációját, miután Soxhlet-készülékben a mintákból az oldható szerves anyagot extraháltuk.

A lépcsős oxidációhoz Erlenmeyer lombikba 0.5-0.5 g anyagot mértünk be és az oxidációt 50°C-on végeztük alkálikus permanganát oldattal /1 % KOH és szilárd kálium permanganát növekvő mennyiségben az egymást követő lépcsőkben 0.1 g-tól 2 g-ig. Az egyes lépcsők befejeztével a permanganát felesleget a maradékból enyhén megsavanyított nátrium szulfid oldattal távolítottuk el. Szűrés és forró vízzel történő mosás után az anyagot 60°C-on szárítottuk.

A mintából ezután meghatároztuk nedves oxidációval a még oxidálható szerves szén mennyiségét: 0.01 g anyagot mértünk be és 10 ml n $K_2Cr_2O_7$ + 15 ml kénsavas ezüst szulfát /25 g Ag_2SO_4 1 liter konc. kénsavban oldva/ oldat elegyét adtuk hozzá, majd az oldatot 1 percen át 150°C-on hevítettük. Lehűtés után deszt. vízzel 200 ml-re egészítettük ki, 10 ml foszforsavat és 0.2 g NaF-ot adva az oldathoz, a kálium bikromát feleslegét difenilamin indikátor mellett Mohr-só oldattal titráltuk. Minden sorozathoz vakpróbát is végeztünk.



101. ábra. Az égetéssel meghatározott összes szerves szén és a nedves uton meghatározott szerves szén hányadosának változása az oxidációs idő függvényében.

A mérés alapján az oxidálható szerves C mennyiségét az alábbi képletből számoljuk:

$$C_{org} = \frac{\text{ml Mohr-só vakpróbára} - \text{ml Mohr-só mintára}}{\text{g bemérés}} \cdot 0.3$$

A minták összes szerves C és H tartalmának meghatározására a mintákat hig sósavval és 1-2 csepp hígított

hidrogén peroxiddal kezeltük, szűrtük, mostuk és 60°C-on szárítottuk, majd a C-H elemzést oxigénáramban történő égetéssel határoztuk meg. Ezeknek a mintáknak végeztük el mind az infravörös mind pedig termikus vizsgálatát is.

A lépcsős oxidáció egyes fokozatai után az oxidálatlanul visszamaradt részben meghatározott nedves uton oxidálható szerves szén valamint az összes szerves szén és a hidrogén mennyiségének változását az alkáli permanganátos oxidáció előrehaladásával a 18. táblázatban foglaltuk össze, illetve ezeket az adatokat a 101. és a 102. ábra szemlélteti.

Kétségtelenül megállapítható, hogy a nedves uton meghatározott oxidálható szerves szén és az összes szerves szén közötti különbség a lépcsős oxidáció tartamával növekszik.

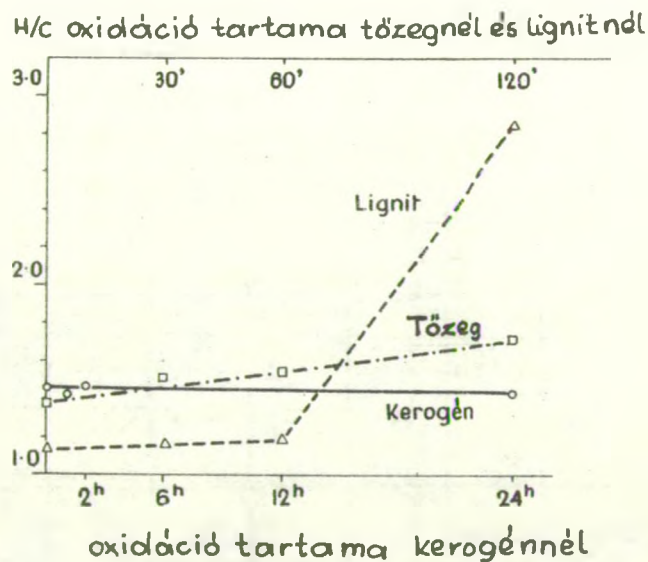
Amint látható az esztországi olajpala kerogén kiindulási, kezeletlen mintájában az égetéssel meghatározott összes szerves C /75.8 %/ és a nedves uton oxidálható szerves C /75.1 %/ mennyisége között alig van különbség, azonban 24 órás alkáli-permanganátos oxidáció után a nedves uton meghatározott oxidálható szén már csak 6.4 %, holott a minta égetéssel meghatározott összes szerves C tartalma 65.8 %. Lényegében hasonló helyzet észlelhető a lignit és a tőzeg esetében is, bár ezeknél már a kiindulási anyag kétféle szerves C értékében néhány % különbség már kezdetben fennáll, a nedves uton oxidálható szerves szén mennyisége alacsonyabb az összes szerves szén értékénél.

18. táblázat

A kiindulási minta valamint az oxidáció után visszamaradt rész C és H tartalmának változása az oxidáció előrehaladásával

Oxidáció tartama	Eszt olajpala kerogén				Lignit				Tőzeg			
	C _{org} % nedves oxidáció	C _{org} % égetéssel meghat.	H%	H/C	C _{org} % nedves oxidáció	C _{org} % égetéssel meghat.	H%	H/C	C _{org} % nedves oxidáció	C _{org} % égetéssel meghat.	H%	H/C
Kiindulási anyag	75,1	75,8	9,2	1,46	45,5	55,5	5,2	1,13	45,2	52,2	6,0	1,37
10'	74,4	-	-	-	44,1	-	-	-	44,5	-	-	-
30'	57,1	-	-	-	33,3	53,3	5,2	1,16	29,5	47,3	6,0	1,51
60'	43,2	68,2	8,1	1,42	22,2	54,1	5,3	1,18	25,0	46,6	5,9	1,53
90'	-	-	-	-	11,1	-	-	-	18,6	-	-	-
120'	23,1	67,3	8,2	1,47	1,6	21,0	5,0	2,85	3,2	32,3	4,6	1,71
24 ^h	6,4	65,8	7,8	1,43	-	-	-	-	-	-	-	-

Figyelembe véve most a H tartalom változását is az oxidáció során, a kerogén esetében FOMINA és munkatársai előbb hivatkozott megállapításával összhangban a H tartalom csökkenése az oxidáció során igen csekély, az első lépcső után mutatkozik kb. 1 % csökkenés, a további lépcsők után változás gyakorlatilag nincsen; elhanyagolható a H tartalom változása a lignit esetében is, ezzel szemben a tőzeg minták előrehaladó oxidációja során már jelentősebb a H tartalom csökkenése /a kiindulási mintában 6.0 % míg 120' oxidáció után 4.6 %/.



102. ábra. A H/C atomarány változása az oxidáció idejével a kerogén, lignit és a tőzeg esetében.

Ezeknek az általunk mért kísérleti adatoknak az értelmezését illetően a következőket mondhatjuk. Különböző szerzők véleménye megegyezik abban, hogy az esztországi olajpala kerogén inkább alifás jellegű és nem vagy csak minimális mennyiségben tartalmaz

gyűrűs szerkezeteket. Az aromás szerkezetek és a telített szerkezeti egységek a nedves oxidációnak inkább ellenállóak mint a telitetlen kötések. FOMINA szerint a kerogén lépcsős oxidációja során növekszik a telített láncu egységek mennyisége az oxidálatlan maradékban. Ezt a véleményt látszik alátámasztani az általunk tett megállapítás is, minthogy az előrehaladó oxidációval egyre nagyobb lesz a különbség az égetéssel meghatározható és az összes szerves szén mennyiségét reprezentáló érték valamint a nedves uton oxidálható C tartalomnak megfelelő értékek között. A nedves uton történő oxidációval meghatározott C_{org} a könnyebben oxidálható kötésben jelenlévő szerves szenet képviseli, elsősorban ilyenként jöhetnek számításba a telitetlen kötések, míg az égetéssel történő oxidáció révén meghatározott C_{org} felöleli a telitetlen, a telített kötésben jelenlévő valamint az aromás szerkezetek C tartalmát.

Az égetéssel meghatározott összes szerves C és a nedves oxidációval meghatározott szerves C érték hányadosának változását az oxidációs idő függvényében vizsgálva, a kerogén esetében megállapítható, hogy a hányados egyenletesen növekszik, ami azzal értelmezhető, hogy az előrehaladó oxidáció során a nedves oxidációval nem oxidálható telített szerkezeti egységek mennyisége egyenletesen növekszik a maradékban. Ugyanekkor ennek a hányadosnak a változása sokkal kifejezettebb a tőzeg és a lignit esetében. Kb. 120 perces oxidáció után a tőzegben a nedves uton oxidálható C mennyiség már csak 3.2 % és a lignitben 1.6 %, viszont a kerogénben 23.1 %. Ha a két órás oxidáció után nyert

maradékban meghatározzuk égetéssel az összes szerves C mennyiségét és a kiindulási minta összes szerves C tartalmának százalékában fejezzük ki, a megfelelő értékek: kerogén: 88.8 %; tőzeg: 61.9 % és lignit: 37.8 %. Vagyis az adott körülmények között és az adott időtartamon belül a kerogén oxidációja és átalakulása oldható oxidációs termékekbe a leglassabb folyamat, míg a lignité lényegesen gyorsabb.

A kezelt tőzegminták H tartalma az oxidáció során csökken és fokozódóan csökken a nedves uton oxidálható szerves C mennyisége is viszonyítva az összes szerves C mennyiségéhez. Hasonló tendencia észlelhető a lignit kezelt mintái esetében is, csak ezeknél a H tartalom gyakorlatilag változatlan marad. Az összes szerves szén mennyiségének csökkenése lassabb ütemű, mint a nedves uton oxidálható szerves szén mennyiségéé, ami azzal értelmezhető, hogy részben már eredetileg is voltak jelen gyűrűs szerkezetek illetve részben azzal, hogy az oxidáció során a maradékban relative növekszik az aromás szerkezetek aránya illetve relative növekszik a telítettség foka.

A H/C arány változását nézve az oxidáció tartamának függvényében, a kerogén esetében az arány lényegében változatlan marad, enyhe eltolódás mutatkozik a H javára a tőzeg esetében, míg a lignitnél a kezdeti enyhe emelkedés után az arány jelentősen megnövekszik mivel bár a H tartalom lényegében változatlan marad, a C tartalomban mutatkozik erőteljes csökkenés.

A kezeletlen mintáknak valamint a különböző időn át oxidált minták maradékának is felvettük az infravörös spektrumát, s a kiindulási anyagok és a különböző

ideig oxidált minták spektrumát összehasonlítva, a következők állapíthatók meg a továbbiakban közölt ábrák, illetve táblázatokban összefoglalt adatok alapján.

A kerogén spektruma számos abszorpciós sávot mutat és az oxidált minták infravörös spektrumaiban lényeges változás az eredetihez képest nem észlelhető, legfeljebb az 5. és 6. számú sáv /1. az ábrát illetve a megfelelő táblázatot/ intenzitásában lehet csekély változást megállapítani. A kezeletlen kerogén spektrumában $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ tartományban három gyenge sáv észlelhető, amelyek az oxidáció előrehaladásával egyre inkább átlapolódnak s végül egy széles sávban egyesülnek. Ez feltehetően a kettős kötéssel konjugált észterek C-O-C rezgéséhez rendelhető. A kiindulási minta spektrumában jellemző -OH és -COOH csoportok sávjai is megfigyelhetők és ezek intenzitása a kezelés során nem mutat lényegesebb változást. A kerogén spektrumának lényegében változatlan jellege az oxidáció során egybevetve azzal, hogy a H tartalomban illetve a H/C arányban sem áll be gyakorlatilag számottevőbb változás, FOMINA és munkatársai már idézett megállapítását igazolja erről az oldalról is.

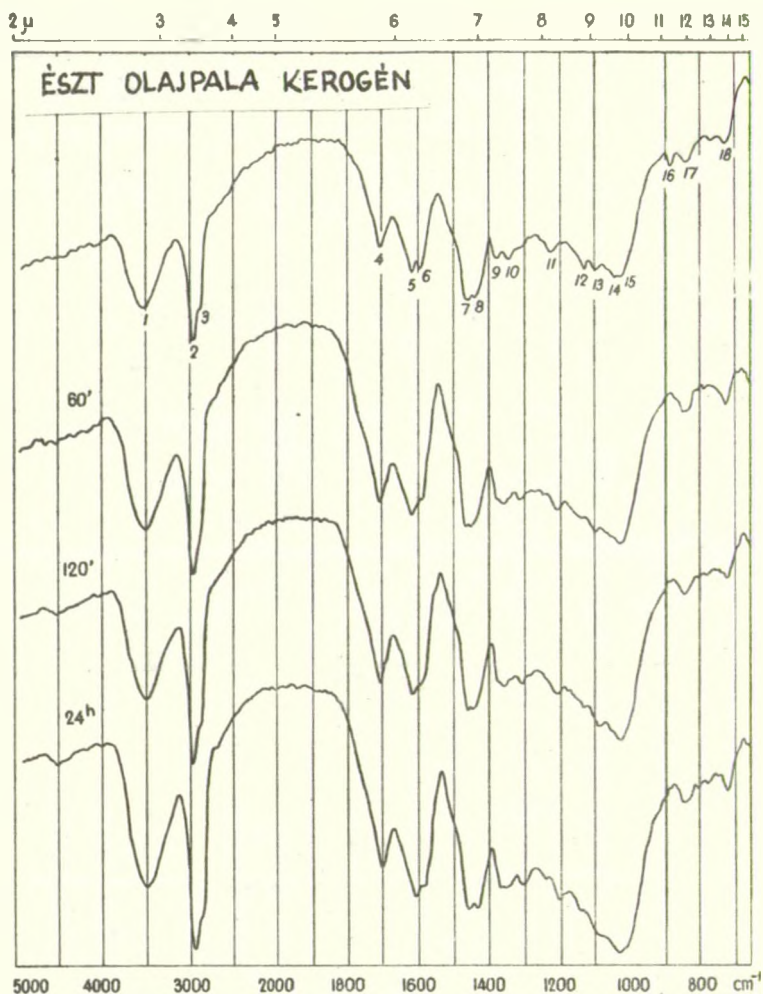
A kiindulási és az oxidált lignit minták infravörös spektrumát összehasonlítva, már határozottabb különbségek állapíthatók meg. Az első lépcsőben a 3450 cm^{-1} és a 2980 cm^{-1} sávok intenzitása még csaknem azonos, de már 2 órás oxidáció után az utóbbi rezgés csaknem teljesen eltűnik, illetve az 1710 cm^{-1} sáv intenzitása gyenge növekedést mutat. Ez a sáv a C=O rezgéshez rendelhető. Határozottabb intenzitás növekedést mutat az 1610 cm^{-1} sáv, amely származhat olefin kötéstől,

aromás szerkezettől, vagy karboxilát aniontól vagy akár nedvesség tartalomtól. Az $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ tartományban a kerogénnél említett átlapolódás illetve sávok egybeolvadása a lignit minták spektrumában is észlelhető.

A spektrumok között a legnagyobb különbség a tőzeg esetében észlelhető. A 2980 cm^{-1} sáv intenzitásának határozott növekedése az oxidáció során a CH_2 és CH_3 csoportok relatív mennyiségének növekedésére vezethető vissza. A kiindulási mintában a 3450 cm^{-1} és a 2980 cm^{-1} sáv intenzitásának viszonya 4.00, ezzel szemben ez az érték már 2 órás kezelés után csupán 1.05. Intenzitás növekedése észlelhető az 1540 cm^{-1} és az 1720 cm^{-1} sávoknál is. Az első származtatható karboxilát anion rezgéséből az utóbbi pedig C=O kötéstől, ami az aromás karbonsavak mennyiségének viszonylagos növekedésére mutathat. A vizsgált három anyag közül az észterek képződése legkifejezettebbnek a tőzeg esetében mondható.

A kiindulási és a különböző ideig oxidált mintáknak elvégeztük a derivatográfiás vizsgálatát is.

Igaz, hogy a szerves vegyületek lebomlásának irányát és ütemét a vegyületben fennálló kötési energiák határozzák meg és ugyancsak ismert, hogy pl. az alkoholos OH csoportot tartalmazó vegyületeknek vagy a COOH-nak alacsonyabb a termikus stabilitása mint pl. a metil-, metoxi- stb. csoportoknak vagy az is ismert, hogy magasabb hőmérsékleten az aromás vegyületeknek nagyobb a termikus stabilitása mint az alifás vegyületeknek. Ilyen és ehhez hasonló általános ismeretek ellenére az olyan meglehetősen komplikált szerves vegyületek DTA görbéinek megfelelő interpretálása meglehetősen nehéz feladat.



103. ábra. Az észtt olajpala-kerogén kiindulási minta és a különböző ideig oxidált minták infravörös spektruma

19. táblázat

Az észtt kerogén minták infravörös spektrumának értékelése

Sorszám	Hullámszám /cm ⁻¹ /	Értelmezés
1.	3500 e /széles/	νOH

Folytatás

2.	2980 ie	$\nu / =CH/$	aromás
		$\nu_{as} CH_2$	alifás
		$\nu_{as} CH_3$	
		$\nu / =CH_2/$ $\nu / =CH/$	olefin
3.	2880 e	$\nu_s CH_2$	alifás
		$\nu_s CH_3$	
4.	1710 k	$\nu C=O$	karboxil
5.	1620 e	$\nu C=C$	olefin
		$\nu_{as} CO_2$	karboxilát
		νCC	aromás
6.	1590 e	$\nu C=C$	olefin
		νCC	aromás
		$\nu_s CO_2$	karboxilát
7.	1470 e	νCC	aromás
		$\delta_{as} CH_3$	alifás
8.	1440 e	νCC	aromás
		$\delta_{as} CH_3$	alifás
		$\beta_s CH_2$	alifás
9.	1380 gy	$\delta_s CH_3$	alifás
		νCO_2	karboxilát

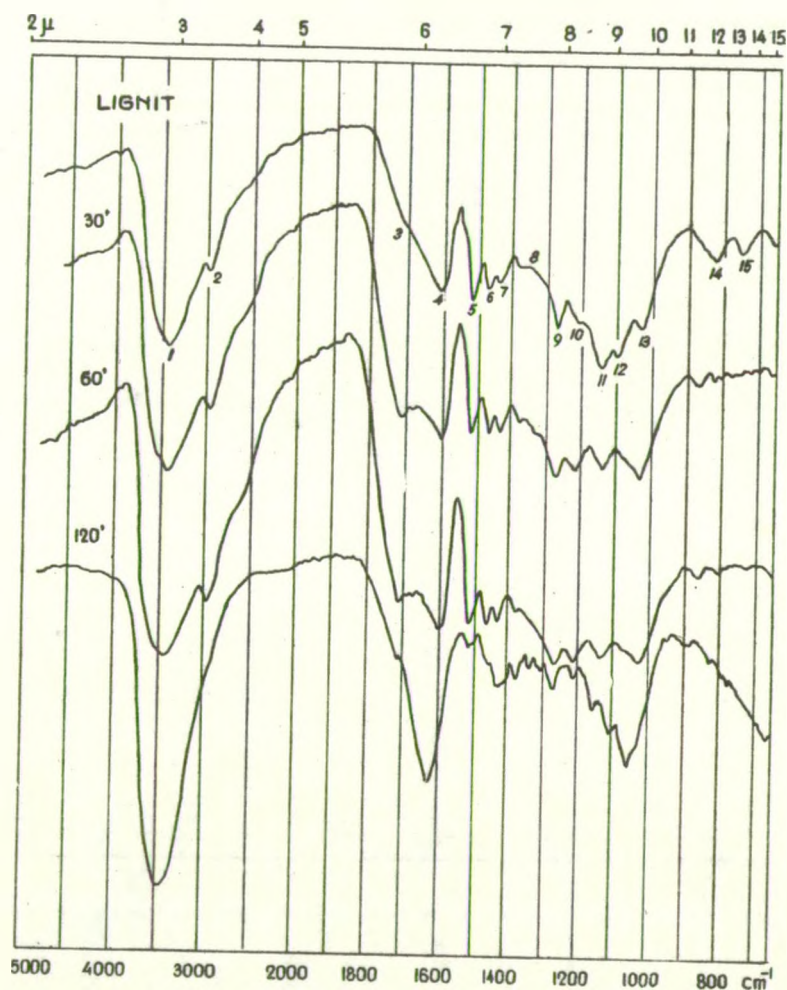
Folytatás

10.	1340 gy	$\delta_{\text{S}} \text{CH}_3$	alifás
11.	1220 gy	$\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}/=\text{O}/$	aromás karbon-sav
12.	1130 igy	$\nu_{\text{C}-\text{O}/\text{H}/}$	tercier és fenolos OH
13.	1100 igy		kettős kötéssel konjugált észterek
14.	1040 gy		
15.	1020 gy		
16.	880 gy	$\gamma_{/=\text{CH}/}$	olefin
17.	830 gy		
18.	730 gy		aromás

20. táblázat

Lignit minták infravörös spektrumának értelmezése

Sorszám	Hullámszám /cm ⁻¹ /	Értelmezés	
1.	3450 ie /széles/	ν_{OH}	
2.	3000 e	$\nu_{/=\text{CH}/}$	aromás
		$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$	alifás
		$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	
		$\nu_{/=\text{CH}_2/}$	olefin
		$\nu_{/=\text{CH}/}$	



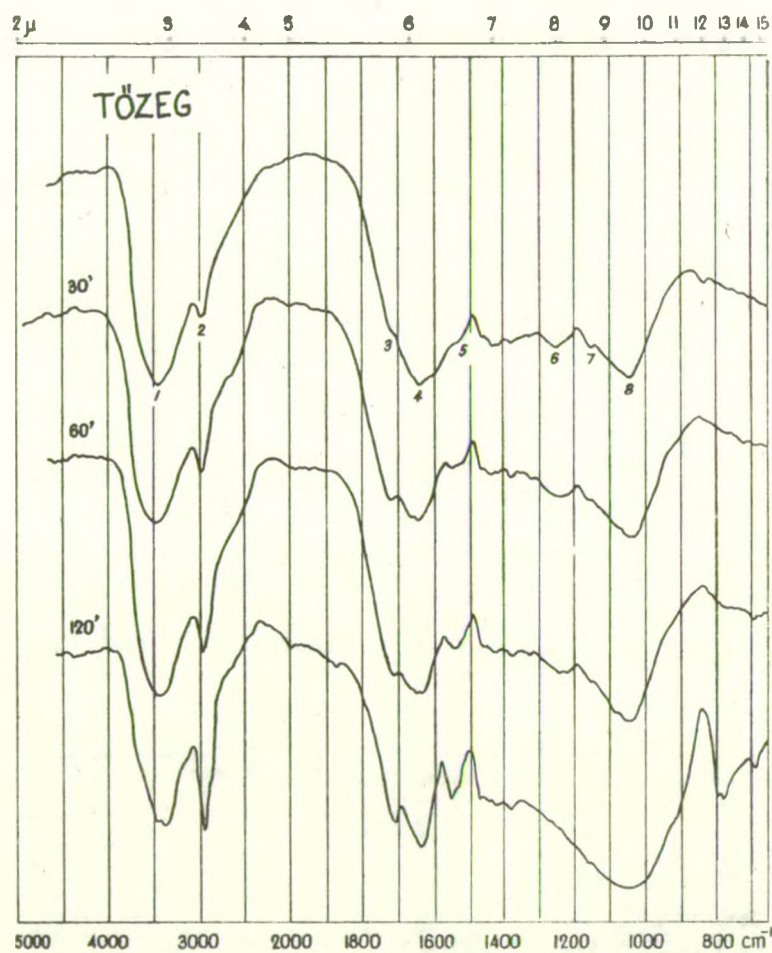
104. ábra. Lignit kiindulási minta és a különböző ideig oxidált minták infravörös spektruma

Folytatás

3.	1710 igy	$\nu\text{C=O}$	karboxil
4.	1610 e /széles/	$\nu\text{C=C}$	olefin
		$\nu_{\text{as}}\text{CO}_2$	karboxilát
		νCC	aromás
		βOH	

Folytatás

5.	1520 e	}	ν_{CC}	aromás
6.	1470 gy		ν_{CC} $\delta_{as}^{CH_3}$	aromás
7.	1440 gy		$\beta_s^{CH_2}$ $\delta_{as}^{CH_3}$ ν_{CC} β_{OH} ν_{C-O}	alifás alifás aromás karbonsavak
8.	1370 igy		$\delta_s^{CH_3}$ $\nu_s^{CO_2}$	alifás karboxilát
9.	1270 k		ν_{C-O} β_{OH}	karbonsavak
10.	1210 igy		$\nu_{C_{Ar}-C=O/}$	aromás karbon-sav
11.	1140 k		$\nu_{C-O/H/}$	tercier és fenolos OH
12.	1100 gy	}	ν_{C-O-C}	kettős kötéssel konjugált észterek
13.	1030 gy			
14.	830 k	}	$\gamma_{/CH/}$ $\gamma_{/CH_2/}$	olefin
15.	750 k		$\gamma_{/CH/}$	



105. ábra. Tőzeg kiindulási minta és a különböző ideig oxidált minták infravörös spektruma

21. táblázat

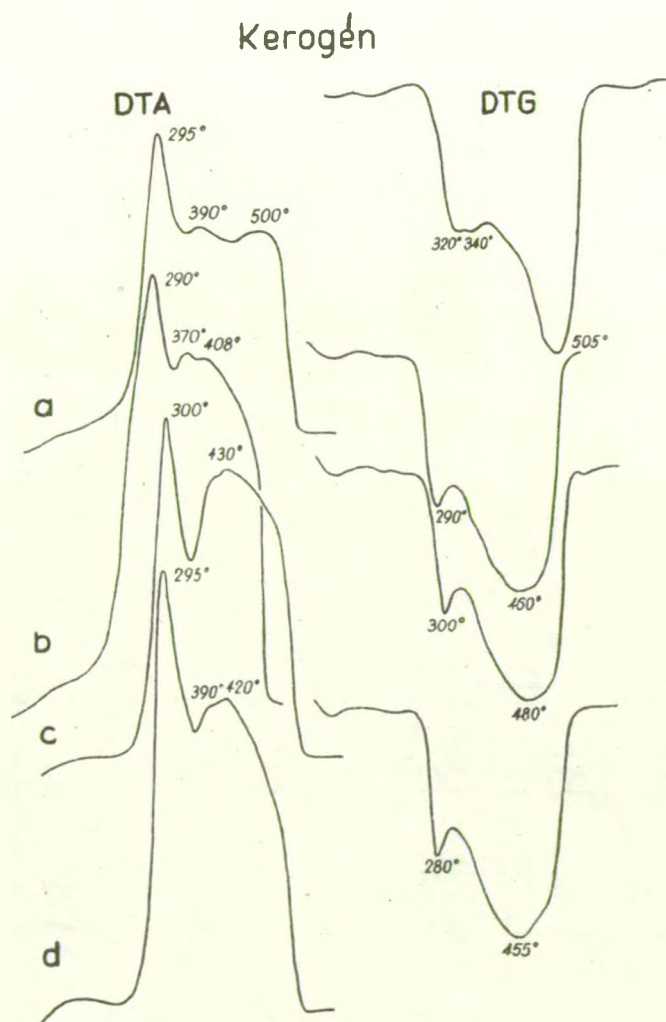
Tőzeg minták infravörös spektrumának értelmezése

Sorszám	Hullámszám cm^{-1} /	Értelmezés
1.	3450 ie /széles/	νOH

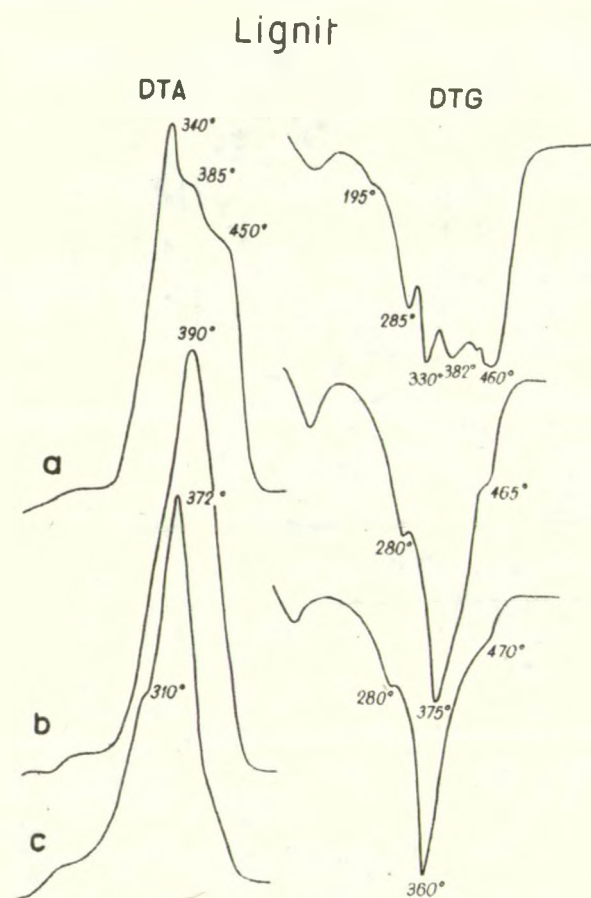
Folytatás

2.	2980 k	$\nu/\text{=CH/}$	aromás
		$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$	alifás
		$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	
		$\nu/\text{=CH/}$	olefin
		$\nu/\text{=CH}_2/$	
3.	1720 ige	$\nu \text{C=O}$	karboxil
4.	1640 e /széles/	$\nu \text{C=C}$	olefin
		βOH	
5.	1540 ige	$\nu_{\text{as}} \text{CO}_2$	karboxilát
6.	1250 k	$\nu \text{C-O}$	karbonsavak
		βOH	kombinációs sávja
7.	1150 ige	$\nu \text{C-O/H/}$	tercier és fenolos OH
8.	1050 e /széles/	$\nu \text{C-O-C}$	kettős kötéssel konjugált észterek

Mindenként figyelembe kell venni azt a tényt is, hogy a termikus lebomlás során egyrészt új vegyületek sorozata képződhet, hogy az illékony reakciótermékek reagálhatnak a szilárd fázissal illetve, hogy a lebomlási termékek maguk is alá lehetnek vetve egy további lebomlási folyamatnak, amelynek során új kötések kialakulásával termikusan stabilis vegyületek alakulhatnak ki.

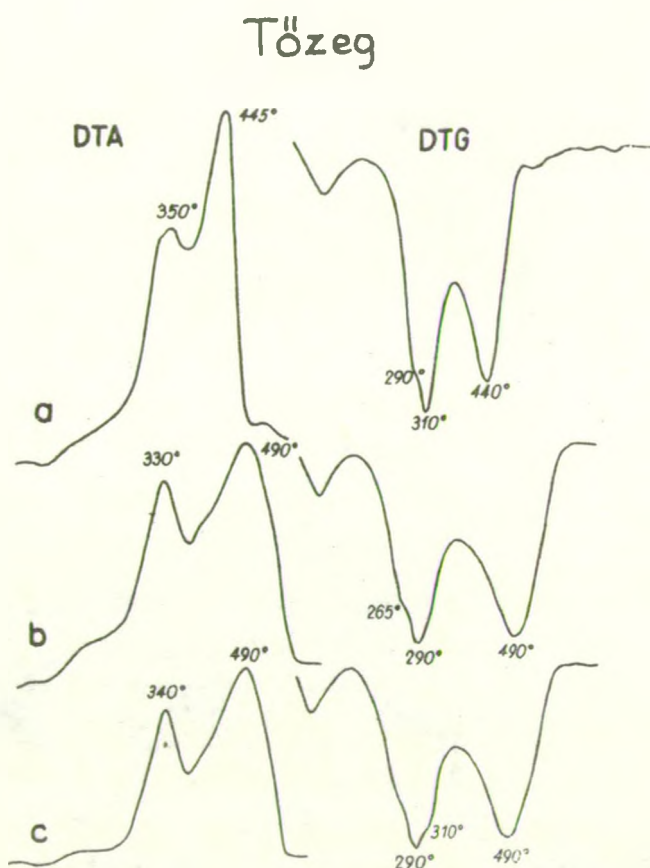


106. ábra. A kerogén DTA és DTG effektusai 200 - 500°C között



107. ábra. A lignit DTA és DTG effektusai 200 - 500°C között

Igy, csupán arra törekedhattunk, hogy a DTA és DTG görbéket a kiindulási és az oxidált minták sajátosságainak kvalitatív összehasonlítására hasznosítsuk addig is, míg megfelelő modell-anyagok birtokában közelebbi értelmezésük lehetővé válik.



108. ábra. Tőzeg DTA és DTG effektusai
200 - 500°C között

A kerogén minták DTA és DTG görbéi összhangban lévőnek látszanak lenni az infravörös spektrum alapján eszközölt megállapításokkal, amennyiben az oxidáció során alig lép fel valami változás a derivatogramon, csupán a fő DTA exoterm csúcs hőmérséklete mutat csekély ingadozást 290 - 300°C között /az ábrán a: kiindulási anyag; b - d: 1, 2, 24 órán át oxidált anyag/, ellenben

valamelyes változás észlelhető a DTA görbén a 300-500°C között. Minthogy a DTA görbén az első éles exoterm csucs a kezelés során változatlanul megmaradt, hőmérsékleti értéke sem változott, feltételezhető, hogy olyan komponensektől származik, amelyekre nem volt hatással az alkáli-permanganátos oxidáció, s csak a termikus kezelés során játszódtak le égési folyamatai, azaz származhat ez a csucs az OH vagy a COOH csoport termikus oxidációjából, vagy a metil- ill. metilén-csoportok leszakadásából. Ezek voltak ugyanis azok a csoportok, amelyek rezgései intenzitásában az infravörös spektrumokban az oxidáció folyamán nem lehetett lényeges változást észlelni. Megjegyzendő, hogy a DTG görbén megállapítható, hogy az oxidált mintákon kifejezettebb az első csucs 280-300°C között mint a kiindulási minta görbájén, másrészt a második DTG csucs is alacsonyabb hőmérsékletre esik, mint a kiindulási minta görbájén.

Ami a lignit minták DTA és DTG görbéit illeti, már lényegesebb változás állapítható meg, összehasonlítva a kiindulási és a különböző ideig oxidált minták görbéit /az ábrán a: a kiindulási lignit minta görbéje; b - c: a 30. ill. 60 percen át oxidált minta görbéi/. Már 30 perces oxidáció után is lényeges különbséget lehet tenni, akár a DTA akár a DTG görbéket hasonlítjuk is össze. A kiindulási anyag felvétele nyilvánvalóan számos csucs átlapolódásából adódik, az oxidált minták lényegesen egyszerűbb csúcsa leginkább a lignin jellemző csúcsa lehet annak jeléül, hogy a mintában jelenlévő egyéb vegyületek jelentős része az alkáli permanganátos oxidáció során oldható vegyületbe alakult át már az oxidáció kezdeti szakaszában. A 30 ill. a 60 percen át oxidált minták görbéit egymással összevetve, lénye-

gesebb változás nem látható, amint igen hasonlóak ezeknek az oxidált mintáknak az infravörös spektrumai is, eltérés elsősorban a kezeletlen és az akár csak 30 percen át oxidált minta között kiugró.

A legegyszerűbb a tőzeg DTA és DTG görbéje. PAULIK F. és PAULIK J. /1963/ szerint a termikus lebomlás első lépcsőjében a cellulóz és a hemicellulóz lebomlása tételezhető fel, amelyet azután a további anyagok mint a lignin és/vagy a humuszos anyagok lebomlása követ. A 30 és a 60 percen át oxidált minták görbéi ugyanazt a jelleget mutatják, ugyanekkor észrevehetően eltérőek az eredeti, oxidálatlan minta görbájától, főleg a második DTA exoterm csucs hőmérsékletében mutatkozik eltérés. Megjegyzendő, hogy az oxidált minták infravörös spektrumai is nagy hasonlóságot mutatnak egymás között, de határozott különbség állapítható meg köztük és a kiindulási anyag spektruma között, akár csak a DTA görbék összehasonlításánál.

A fenti vizsgálatok további folytatásánál a megfontolás a következő: az adott üledék anyagközet vagy nem anyagközet problémájának eldöntésénél már eddig is számos módszerrel lehetett találkozni, ezek között különösen figyelemreméltóak azok a vizsgálatok, amelyek egyrészt az üledék szerves anyagának diagenézis fokának meghatározásával illetve a lépcsős alkáli-permananátos oxidáció egyes lépcsőit utáni maradékban meghatározott összes szerves szén és a még nedves uton oxidálható szerves szén viszonyával kívánnak a kérdésre megnyugtató választ adni. Ugy gondoljuk, hogy az általunk megkezdett és már eddig a fenti eredményeket felmutató vizsgálataink, amelyek során különböző szerves-

szenes anyagok sajátágaiban a lépcsős oxidáció során bekövetkező változásokat kívánjuk megragadni és jellemezni, eredményesen járulnak hozzá az anyakőzet megítélés igen sokoldalú problémakörének fejlesztéséhez, további részleteinek tisztázásához. Már meglévő vizsgálati adataink, valamint a tervezett további mérések eredményeként ugyanis LÜCK cikkében vázolt diagramok - amelyekkel az anyakőzet jelleget kívánja karakterizálni - nemcsak egyszerűen a lépcsős oxidáció egyes fokozatai után visszamaradt minta összes szerves szén tartalmának és a mintában még nedves uton oxidálható szerves szén tartalmának viszonyát tükrözi, de hozzárendelhető a görbékhez az is, hogy az adott lefutású görbékkel milyen típusú, milyen jellegű szerves-szenes anyag hozható elsősorban kapcsolatba.

U T Ó S Z Ó .

A Makó-2, a Ferencszállás Fe-3 - Fe-13 és a Ferencszállás K-1 furások magminta anyagának feldolgozása során arra törekedtünk, hogy egyrészt sokoldalúan jellemezzük az egyes furásokból származó magmintákat, másrészt, hogy összefüggéseket keressünk a legkülönbözőbb paraméterek között és megkíséreljük ezeknek az összefüggéseknek az értelmezését. Ennek megfelelően az I. és a II. kötetben foglaltuk össze az egyes területekről származó mintákhoz rendelve a vizsgálati adatokat, majd a III. kötetben világítottuk meg a különböző paraméterek közötti összefüggéseket.

Vizsgálataink során egyre inkább beigazolódtott azon szemléletünk helyessége - amelyet az Országos Kőolaj- és Gázipari Tröszt, illetve annak a kutatás irányításával foglalkozó vezetői is alátámasztottak - hogy a távlati szénhidrogén kutatás szempontjából egy-egy tanszéki kutatóhely munkájának eredményessége, hasznossága két alapkövetelmény teljesülésének mértékétől függ:

a/ az üledékes képződményeket, szervetlen ásványi komponenseikkel és szervesanyag tartalmukkal együtt egy rendszerként kell kezelni, amelyben a szerves komponensek és a szervetlen komponensek ugyanazon alakító tényezők hatásának voltak kitéve az üledék-képződés, majd a diagenézis során, s amely szervetlen és szerves komponensek között a szerves anyag fejlődése szempontjából lényeges kölcsönhatásokkal is számolni kell. Ennélfogva valóban indokolt és a biztos előrehaladáshoz szükséges is a komplex vizsgálatok elvégzése, amelyek egyformán irányulnak az adott képződmények ásványtani-kőzettani vizsgálatára mint szervesanyag tartalmának jellemzésére.

Ezért úgy érezzük, hogy az az ut, amelyet az Országos Kőolaj- és Gázipari Tröszt kutatást irányító vezetőinek ösztönzésére évekkel ezelőtt megkezdtünk és amelyet évek óta végzett munkánk során egyre megalapozottabbá igyekeztünk tenni, helyes, és hosszabb távon valóban jól szolgálja a távlati szénhidrogén kutatás célkitűzéseit. A legutóbbi évek egyéb irányú kutatásai alátámasztották az előbbiekben kifejtett nézetünket, azt ugyanis, hogy amennyiben teljes képet akartunk egy-egy területről adni, úgy nem elegendő, ha

csak a minták nyomelemtartalmát határozzuk meg, vagy akármilyen részletes bituminológiai vizsgálatokat végzünk, hanem ezek mellett részletekbe menő ásvány-kőzettani vizsgálatra is szükség van, mivel amint az az utóbbi években beigazolódott, a karottázs paraméterek értékelésénél sem lehet figyelmen kívül hagyni az ásványi felépítést, s az ásványokon belül is különös gondot kell fordítani az agyagásványok, általában a rétegszilikátok identifikálására s még kedvezőbb esetben mennyiségi viszonyaik meghatározására. Így a vizsgálatok célja, egy-egy területre átfogó jellemzés megadása, nemcsak az ásvány-kőzettani, geokémiai kép teljessé tételét jelenti, hanem a karottázs paraméterek értékelhetőségét, pontosítását is szolgálja. Így a jövőben fokozottan kell törekednünk geokémiai-fácies elemzésre is. A geokémiai fácies analízis ERNST szerint a salinitás-, hőmérséklet és oxigén-fácies - szorosan kapcsolódik a kőzet sajátságaihoz, a kőzet szervesanyag tartalmához, így szoros kapcsolatban van a litofácies analízissal. Ezért kell elsősorban egy-egy kutatóhelyen belül adott lehetőségeket kihasználva egységes szemlélet alapján komplex kutatásokra törekedni, komplexitás alatt értve ugyanazon képződmény mind ásvány-kőzettani, mind geokémiai /szervetlen és szerves geokémiai/ oldalról történő jellemzését.

b/ A fent mondottakból következik a második alapkövetelmény: a fenti szemlélettel kivitelezendő vizsgálatokat egy-egy kutatóhelyen hosszabb távra szóló egységes koncepció alapján lehet csak a legtöbb eredménnyel folytatni, amikor is az évről-évre feldolgozásra kerülő területek mintáinak vizsgálata, az adatok

értékelése egy már adott elgondolás keretébe illeszkedik bele, mind teljesebbé és teljesebbé téve az összképet.

Igy nagyon is reálisnak érezzük azt az elgondolásunkat, hogy amikor évről-évre néhány furás magmin-táinak részletekbe menő és sok oldalról történő jellemzését megadjuk, amely adatokból még általánosítani nem lehet ugyan, legfeljebb az adott furásra, de távlati kutatási elgondolás alapján évről-évre mind több és több furást feldolgozva ugyanazon szemlélettel és biztosítva egyben a különböző kutatóhelyeken produkált adatok összehasonlíthatóságának jogosságát is, kellő számú adat birtokában már lehetséges lesz általános-ságban megadni például a felső pannón, az alsó pannón és a miocén képződmények geokémiai jellemzését, elvégezni a geokémiai fácies elemzését.

I R O D A L O M

- BONE, W.A.-L.G.B. PARSONS-R.H. SAPIRO-C.M. GROCOCK /1935/:
The Development of Benzenoid Constitution is the
Lignin-Peat-Coal Series. C.M., Ibid 148A, 492-522.
- BRINDLEY, G.W.-F.H. GILLERY /1956/: X-ray identification
cation of chlorite species. The Amer.Min. 41.p.
169.
- BROWN, G. /1961/: The X-ray identification and crystal-
structures of clay minerals. Min.Soc.London.
- BROWN, B.E.-S.W. BAILEY /1962/: Chlorite polytypism.I.
Regular and semirandom one-layer structures. The
Amer.Min. 47.p.819.
- DODGE, F.C.W. /1972/: Variation of Ferrous-Ferric Ra-
tios in the Central Sierra Nevada Batholith,
U.S.A. 24th. IGC, Section 10, 12-19.
- DOWN, A.L.-G.W. HIMUS /1940/: The Classification of Oil
Shales and Cannel Coals. J.Inst. Petrol., 26,
329-348.
- EUGSTER, H.P. /1972/: Reduction and Oxidation in Meta-
morphism/II/ 24th. IGC Sectia 10, 3-11.
- FOMINA, A.SZ.-P.A. POBUL-Z.A. DEGTEREVA /1965/: Priroda
kerogena pribaltijszkovo Gorjucsevo Szlanica-ku-
kerzita i jevo himicseszkiye szürvüd kacsesztva.
A.N. Esztenszkoj Sz.Sz.Sz.R. Inszt.Himii, Tallin.
- GALPIN, S.L. /1912/: Studies of Flint clays and their
associates. Traus.Amer.Ceram.Soc. 14.p.301.
- GRIFFIN, G.M. /1971/: Interpretation of X-ray diffrac-
tion data. p. 541-569.
- /Procedures in sedimentary Petrology, Edited:

- MAREL, H.W. /1950/: Identification of minerals in soil clay by X-ray diffraction patterns. Soil Sci. 70. p.109.
- VAN MOORT, J.C. /1972/: The K_2O , CaO , MgO , and CO_2 Contents of Shales and Related Rocks and Their Implications for Sedimentary Evolution Since the Proterozoic. 24th IGC-Section 10, 427-439.
- VAN MOORT, J.C. /1973/: The magnesium and calcium contents of sediments, especially pelites, as a function of age degree of metamorphism. Chemical geology 12, 1 - 37.
- MÜLLER, G. /1964/: Sediment Petrologie. Stuttgart.
- MOSSMAN, M.H.-D.H.FREAS-S.W.BAILEY /1967/: Orienting internal standard method for clay mineral X-ray analysis. Clays and clay min. 15. Conf.p.441.
- MURRAY, H.H.-A.S.SAYYAB, /1955/: Clay mineral studies some recent marine sediment of the N.Carolina Coast. Third National Conference, p.430.
- NEMECZ, E. /1973/: Ásványanyagok. Akadémiai Kiadó
- NEMECZ, E.-VARJU, GY. /1970/: Sárospatakit / hidrotermális illit/montmorillonit / kémiai és szerkezeti sajátosságai. Földt.Közl. 100.p.11.
- PAULIK, F.-J.PAULIK /1963/: Termoanalisis. Műszaki Könyvkiadó, Budapest.
- PETRUK, W. /1964/: Determination of the heavy atom content in chlorite by means of the X-ray diffractometer. The Amer.Min. 49.p.61.
- RISCHÁK, G.-VICZIÁN, J. /1973/: Agyagásványok bázisreflexiójának intenzitását meghatározó ásványtani tényezők. MÁFI Évi Jelentése 1972. évről.

- Carver, R.E. Wiley-Interscience Publishers, New York 1971.
- GRIM, R.E.-R.H.BRAY-W.F.BRADLAY /1937/: Mica in argillaceous sediments. The Amer.Min. 22.p.813.
- HENDRICKS, S.B.-L.T.ALEXANDER /1939/: Minerals present in soil colloids. Soil.Sci. 29.p.457.
- HÜBNER, M. /1968/: Beitrag zur mineralogisch-chemischen Untersuchungen an Gliedern der Illit-Hydromuskovit Gruppe. Ber.deutsch. Ges.geol.Wiss.B.Min. Lagerstättenforsch. 13.p.417.
- KHALIFEH, Y. et M.LOUIS /1961/: Étude de la matière organique dans les roches sédimentaires. Geochimica et Cosmochimica Acta Vol.22, 50-57.
- KUBLER, B. /1966/: La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieur du métamorphisme. Coll.sur les étage tect. à la Bac. Neuchâtel. p. 105.
- LAPHAM, D.M.-M.G.JARON /1964/: Rapid quantitative illite determination in policomponent mixtures. Amer. Min. 49.p.272.
- LIPPMANN, Fr. /1960/: Röntgendiagramme von Tonmineralen mit unregelmässiger Wechsellagerung Glimmer-Montmorillonit. Fort.der.Min. 38.p.176.
- LUCAS, J.-Th.CAMEX-G.MILLOT /1959/: Détermination pratique aux rayons X des minéraux argileux simples et interstratifiés. Bull.Serv. Carte Géol. Als. Lorr. 12.2. Strassbourg.
- LÜCK, J. /1969/: Die Kerogenanalytik-Verfahren zur Ermittlung des Diogenesgrades der organischen Substanz im Sediment. Erdöl-Erdgas-Informationen. 6, 34-42.

- ROSENQUIST, I. TH. /1963/: Studies in position and mobility of the H atoms in hydrous micas. Proc. XI. Conf. Clays and clay min. p. 117.
- ROBINSON, W. E. /1969/: Kerogen of the Green River Formation. In: Organic Geochemistry, edited by G. Eglinton and M. T. J. Murphy. Chapter 26, 619-637, Springer Verlag Berlin.
- ROBINSON, W. E. - J. J. CUMMINS and K. E. STANFIELD /1956/: Constitution of Organic Acids Prepared from Colorado Oil-Shale. Ind. Eng. Chem. 48, 1134-1138.
- ROBINSON, W. E. - H. H. HEADY - A. B. HUBBARD /1953/: Alkaline Permanganate Oxidation of Oil-Shale Kerogen Ind. Eng. Chem., 45, 788-791.
- RONOV, A. B. - A. A. MIGDISOV /1971/: Geochemical history of the crystalline basement and the sedimentary cover of the Russian and North American platform. Sedimentology 16, 137-185.
- STEFANOVIC, G. - D. VITOROVIC /1959/: Nature of Oil-Shale Kerogen. Oxidation with Potassium Permanganate in Acetone Solution - J. of Chemical and Eng. Data 4, 162 - 167.
- TENNANT, C. B. and R. W. BERGER /1957/: X-ray determination of dolomite-kalcite ratio of a carbonate rock. Amer. Min. 42. p. 23.
- TISSOT, B. /1971/: Die Bildung von Kohlenwasserstoffen beim thermischen Zerfall organischer Substanz Zeitschrift für angewandte Geologie. 7, 406-410.
- VINOGRADOV, A. P. - A. B. RONO /1956/: Evolution of the chemical composition of clays of the Russian platform, Geokhimiya 2, 3-18.

WEAVER, CH.E. /1956/: The distribution and identification of mixed layer clay sedimentary rocks. The Amer.Min. 41.p.202.

- - - -

Az 1973. évi kutató munkában a tanszék valamennyi munkatársa részt vett, éspedig az ásvány-kőzettani vizsgálatokat, beleértve a makroszkópos és mikroszkópos vizsgálatokat, a röntgendiffraktometriás méréseket dr. Mezősi József egyetemi docens, dr. Ravasz Csaba egyetemi adjunktus, Bertalan Ákos tanszéki technikus és Streitmann Lászlóné tanszéki önálló laboráns és Nyári Ferenc tanszéki munkaerő végezték, míg a kémiai-geokémiai vizsgálatok, beleértve a fő komponensek meghatározását, a nyomelemek meghatározását, a karbonát-tartalom vizsgálatát, a derivatográfiás vizsgálatokat, s a szerves geokémiai vizsgálatokat, dr. Grasselly Gyula tanszékvezető egyetemi tanár, dr. Agócs Pálné egyetemi tanársegéd, dr. Hetényi Magdolna tudományos munkatárs, dr. Rózsa Zsuzsanna tudományos segédmunkatárs, dr. Molnár Árpádné egyetemi tanársegéd, dr. Kispéter Józsefné tanszéki önálló laboráns és Urbán Imréné tanszéki laboráns munkája.

Szeged, 1973. december hó 15.

Dr. Grasselly Gyula
tanszékvezető egyetemi tanár

TARTALOM

I. kötet

BEVEZETÉS

1. A munka célkitűzése	1
2. A vizsgálati minták származási helye és jelölése	2
3. Az alkalmazott vizsgálatok célja és utalás az alkalmazott módszerre	6
I. Fejezet: A MAGMINTÁK VIZSGÁLATI EREDMÉNYEI	
A. A Makó-2 furás anyaga	14

II. kötet

B. A Ferencszállás Fe-3 - Fe-13 és a Ferencszállás K-1 furások anyaga	136
---	-----

III. kötet

II. Fejezet: A VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTÉKELÉSE

1. A minták ásványos összetétele, a rétegszilikátok mennyiségi viszonya	255
1.1 A rétegszilikátok meghatározásának metodikája	256
1.2 A vizsgált képződmények jellemző rétegszilikát ásványai	260
1.21 A rétegszilikátok jellemzése a Makó-2 furás anyagában	269
1.22 A rétegszilikátok jellemzése a Ferencszállás K-1 terület mintáiban	279

2. A geokémiai vizsgálatok adatainak	
összefoglaló értékelése	286
2.1 A minták karbonáttartalmának jellemzése	286
2.11 A karbonáttartalom meghatározásával	
kapcsolatos általános észrevételek	286
2.12 A karbonáttartalom mennyiségi válto-	
zásának jellemzése a derivatográfiás	
módszerrel	292
2.13 A karbonáttartalom változása a mély-	
ség függvényében az egyes területeken	298
2.2 A kémiai-geokémiai vizsgálatok egyéb	
adatainak értékelése	307
2.21 A kémiai elemzés adatai	307
2.22 A nyomelemtartalom eloszlása a vizs-	
gált területeken	328
2.3 A szervesanyag tartalomra vonatkozó	
eredmények összefoglalása	345
2.31 A diszperz szerves anyag eloszlása	
a területen	353
2.32 Szerves-szenes anyagok alkáli-per-	
manganátos oxidációja	371
UTÓSZÓ	397
IRODALOM	401



F . k . . : Balog István gazdasági főigazgató

Készült a JATE sokszorosító üzemében, Szeged.

Engedélyszám: 540

Méret: A/4.

Példányszám: 10

F.v.: Lengyel Gábor